CONFÉRENCES-RAPPORTS DE DOCUMENTATION
SUR LA PHYSIQUE

Volumes parus :

BLOCH (Eugène). — **Les Phénomènes thermioniques.** Un volume in-8°, 122 pages, 24 figures, cartonné .... **25** fr.
BOSLER (Jean). — **L'Évolution des étoiles.** Un volume in-8°, 104 pages, 19 figures, cartonné .... **25** fr.
DE BROGLIE (Maurice). — **Les Rayons X.** Un volume in-8°, 164 pages, 3 planches, cartonné .... **35** fr.
DUNOYER (Louis). — **La Technique du vide.** Un volume in-8°, 225 pages, 8 figures, cartonné .... **45** fr.
GUTTON (Camille). — **La Lampe à trois électrodes.** 2e édition. Un volume in-8°, 184 pages, 90 figures, cartonné .... **40** fr.
LEBLANC fils (Maurice). — **L'Arc électrique.** Un volume in-8°, 132 pages, 71 figures, cartonné .... **30** fr.
MAUGUIN (Charles). — **La Structure des cristaux par les rayons X.** Un volume in-8°, 286 pages, 125 figures, cartonné .... **45** fr.
CURIE (Mme Pierre). — **L'Isotopie et les éléments isotopes.** Un volume in-8°, 210 pages, cartonné .... **45** fr.
DAUVILLIER (Alexandre). — **La Technique des rayons X.** Un volume in-8°, 210 pages, cartonné .... **45** fr.
BLOCH (Léon). — **Ionisation et résonance des gaz et des vapeurs.** Un volume in-8°, 224 pages, cartonné .... **45** fr.
MESNY (René). — **Les Ondes électriques courtes.** Un volume in-8°, 164 pages, 168 figures, cartonné .... **35** fr.
F. HOLWECK. — **De la lumière aux rayons X.** Un volume in-8°, 144 pages, 45 figures, 4 hors-texte, cartonné .... **35** fr.
LECOMTE (J.). — **Le Spectre infrarouge.** Un volume in-8°, 468 pages, 189 figures, cartonné .... **90** fr.
ERRERA (J.). — **Polarisation diélectrique.** Un volume in-8°, 172 pages, 34 figures, cartonné .... **35** fr.
CABANNES (J.). — **La diffusion moléculaire de la lumière dans les fluides.** Un volume, 326 pages, 108 figures, cartonné .... **70** fr.
TRILLAT (J.-J.). — **Les applications des rayons X (Physique, chimie, métallurgie).** Un volume, 300 pages, 108 figures et 16 planches hors texte, cartonné .... **85** fr.
BRILLOUIN (Léon). — **Les Statistiques quantiques** et leurs applications. Deux volumes in-8° de 404 pages, avec figures et tableaux, cartonné .... **125** fr.
BRILLOUIN (Léon). — **L'atome de Bohr.** Un volume, 384 pages, avec 107 figures, cartonné .... **100** fr.
MARCELIN (André). — **Solutions superficielles, Fluides à deux dimensions et Stratifications monomoléculaires.** Un volume, 164 pages, 86 figures, 4 planches hors texte en couleur, cartonné .... **80** fr.
DIRAC (P.-A.-M.). — **Les principes de la Mécanique quantique.** Un volume, 314 pages, cartonné .... **95** fr.
LAPORTE (Marcel). — **Les Phénomènes élémentaires de la décharge électrique dans les gaz (gaz rares).** Un volume, 236 pages, cartonné .... **75** fr.
BJERKNES (V. et J.). — **Hydrodynamique physique avec application à la météorologie dynamique.** Trois volumes, 852 pages avec 151 figures, cartonné .... **240** fr.

LUMINESCENCE
DES CORPS SOLIDES

RECUEIL DES CONFÉRENCES-RAPPORTS
DE DOCUMENTATION
SUR LA PHYSIQUE
Vol. 24

MAURICE CURIE
Professeur à la Faculté des Sciences de Paris

LUMINESCENCE DES CORPS SOLIDES

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE
49, Boulevard Saint-Michel, PARIS (Ve)

—

1934

INTRODUCTION

Un corps est dit luminescent toutes les fois que son rayonnement n'a pas une origine purement thermique. Quel que soit le corps, quel que soit le mode d'excitation, il y a luminescence dès que l'émission dépasse celle du corps noir pour une même température et pour une même région du spectre. Voici donc un domaine de recherches très vaste.

Un grand nombre de physiciens et de chimistes ont été attirés par l'étude de ces phénomènes lumineux si séduisants. La bibliographie est impressionnante. Dans chaque publication, il est souvent décrit plusieurs faits expérimentaux plus ou moins nouveaux ; chaque auteur expose ses propres idées théoriques. Aussi dois-je tout d'abord m'excuser pour le cas où je n'aurais pas cité sur telle question le travail réellement original, ce qui se produit inévitablement d'ailleurs dans un exposé d'ensemble où l'ordre chronologique des travaux ne peut être suivi.

Si l'on cherche à subdiviser l'étude de la luminescence, on est tenté de considérer séparément l'état gazeux, l'état dissous et l'état solide. C'est ce qui a été fait en principe dans cette collection. Il a paru cependant indispensable, du point de vue théorique, de procéder à une division un peu moins absolue.

Ce volume traite de la luminescence des solides, plus exactement de la luminescence des solutions solides anorganiques. On désigne habituellement ainsi toute substance anorganique solide essentiellement constituée par un « diluant » contenant une certaine proportion, le plus souvent très faible, d'une impureté luminogène. Par cette désignation très commode il doit être entendu qu'on ne préjuge en rien du mode de répartition de l'impureté dans le diluant.

Un autre volume traitera de la luminescence des gaz, des vapeurs et aussi de la luminescence des molécules organiques en solution ou à l'état solide. Le cas de certains cristaux à molécules anorganiques qui sont luminescents à l'état pur (sels d'uranyle, platinocyanures, tungstates, molybdates) sera traité dans le même volume.

Dans toute luminescence l'émission subsiste encore pendant des temps extrêmement variables après la suppression de l'excitation. Si la durée de l'émission est très brève on dit qu'il y a *fluorescence*; si l'émission dure pen-

dant un temps aisément perceptible, il y a *phosphorescence*. La distinction entre ces deux phénomènes basée sur cette simple considération de durée n'est donc pas nette; si bien que l'on a été amené à envisager des fluorescences de longues durées (sels d'uranyle) et des phosphorescences de courtes durées (bande de luminescence violette du sulfure de zinc).

Il paraît cependant exister deux modes d'émission différents. Les phosphorescences résulteraient de phénomènes d'ionisations, les électrons écartés des molécules ou des centres luminogènes pendant l'excitation étant momentanément retenus dans le diluant (P. Lénard). Pour les fluorescences, au contraire, l'électron perturbé reste dans le champ de force de la molécule luminogène excitée ([1]).

Pour s'exprimer d'une manière plus générale, il y a fluorescence lorsque la transformation quantique d'émission qui suit l'excitation de la luminescence peut se produire spontanément sans emprunter d'énergie au milieu. Dans le cas contraire du retour non spontané il y a phosphorescence [J. et F. Perrin. Voir aussi A. Guntz (2 *bis*)].

Du point de vue expérimental, on pourra adopter pour critérium le fait que la phosphorescence est un phénomène dont la durée doit croître nettement aux basses températures. En particulier le phénomène de thermoluminescence, accroissement momentané de la luminescence par élévation de température, caractérise indiscutablement la phosphorescence.

Ce mode de différenciation n'est pas cependant aussi net qu'on pourrait le supposer au premier abord. Dans certains cas, les retours des molécules excitées vers l'état normal pourront ne demander que l'apport de très faibles quantités d'énergie extérieure, l'action de la température sera alors plus difficile à mettre en évidence; la luminescence du rubis en est peut-être un exemple (v. p. 26). D'autre part, dans un même échantillon de substance et pour une même bande d'émission, il paraît exister souvent des possibilités de retour nécessitant des quanta d'énergie extérieure très différents, certains de ces retours pouvant être sensiblement spontanés.

Ce volume concerne uniquement la luminescence des solutions solides anorganiques. Dans un but de plus grande clarté, il a paru nécessaire de baser le plan d'ensemble sur les différents modes d'excitations. C'est la photoluminescence, dans laquelle l'excitation est obtenue au moyen d'un rayonnement ultra-violet ou visible, qui a suscité le plus grand nombre de travaux. Elle sera traitée en premier lieu et particulièrement développée.

([1]) W.-E. Pauli (*Ann. der Physik*, 40, 677, 1913) a bien observé sur plusieurs substances fluorescentes organiques solides un effet photo-électrique, mais il ne paraît pas y avoir de lien entre cet effet d'ionisation et l'excitation de la fluorescence : le parallélisme de distribution en fonction de la longueur d'onde fait complètement défaut.

CHAPITRE PREMIER

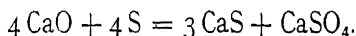
PHOTOLUMINESCENCE

§ I. — Corps solides photoluminescents.

Les corps solides photoluminescents sont en général des solutions solides formées par une faible quantité de certains métaux, de numéro atomique assez élevé, en dilution dans un corps minéral cristallisé mauvais conducteur de l'électricité [Lecoq de Boisbaudran, Verneuil, Urbain]. Le métal étranger se trouve sous la forme de combinaisons ou d'agglomérations plus ou moins complexes et mal connues qui constituent les *centres luminogènes*.

Les substances les plus remarquables appartenant à cette classe de corps luminescents sont le sulfure de zinc et les sulfures alcalino-terreux. Voici quelques indications sur la préparation des deux substances les plus utilisées; leur luminosité est particulièrement intense et si persistante qu'elle est encore perceptible plusieurs jours après l'excitation.

a) Sulfure de calcium à phosphorescence violette CaS (Bi) (1). Il faut opérer par voie sèche. On calcine d'abord au petit rouge 10 grammes d'oxyde de calcium pur avec 7 grammes de soufre pulvérisé. On obtient ainsi en principe un mélange de sulfure et de sulfate de calcium, selon la réaction

$$4\,CaO + 4\,S = 3\,CaS + CaSO_4.$$

C'est un mélange qui constitue le diluant appelé sulfure de calcium [1]. Pour la préparation du sulfure de calcium à phosphorescence violette dit *normal* [Lénard], c'est-à-dire d'éclat de phosphorescence maximum, on calcine à 900° pendant un quart d'heure un mélange de sulfure de calcium humecté avec une solution de nitrate de bismuth dans la proportion de $2,5 . 10^{-4}$ grammes de Bi par gramme de mélange. On accroît la luminescence en ajoutant une assez forte quantité de *fondant* au moment de la calcination,

[1] Le $CaSO_4$ (Bi) a une phosphorescence bien plus brève que le mélange $CaS + CaSO_4$ à base de Bi, ou que le CaS (Bi) que l'on peut obtenir en réduisant le mélange par CS^2 et qui ne paraît pas présenter de propriétés particulières.

par exemple 5 % de Na_2SO_4 + 2,5 % de $Na_2B_4O_7$ + 2,5 % de CaF_2. Le sulfure de calcium est donc un produit phosphorescent particulièrement complexe, contenant d'ailleurs en outre CaO, $CaCO_3$, H^2O.

Tout dernièrement il est apparu un nouveau produit commercial qui présente une phosphorescence bleue plus persistante encore que le CaS(Bi). Ce produit paraît être un sulfure de strontium contenant beaucoup de magnésie; le luminogène est encore probablement Bi.

b) Sulfure de zinc à phosphorescence verte ZnS (Cu) (2), (3). On commence par préparer le sulfure de zinc pur par voie humide. Après séchage et pulvérisation, on ajoute le luminogène qui est le cuivre dans une proportion voisine de 7.10^{-5} grammes de Cu par gramme de sulfure de zinc, en humectant la pâte avec une solution de sulfate de cuivre. On sèche, puis on calcine en creuset de quartz fermé vers 1.200° pendant une demi-heure environ; il convient aussi d'ajouter un « fondant » au moment de la calcination, 2 à 3 % par exemple de NaCl + SO_4Na_2 + $BaCl_2$.

L'addition fusible joue souvent dans ces préparations de sulfures un rôle très important et multiple. En dehors d'une action favorisant la formation des cristaux, le fondant produit ou facilite certaines déformations de la maille cristalline, comme on a pu le montrer par l'examen de spectres de rayons X.

D'autre part, le fondant paraît engagé dans un complexe avec le métal luminogène, où interviennent en particulier l'anion de l'addition fusible (5). Ces complexes doivent avoir une photosensibilité particulière; nous reviendrons dans la suite sur cette question capitale.

Les oxydes alcalino-terreux sont moins fortement luminescents que les sulfures et la durée de la phosphorescence est généralement plus brève. Cependant la luminescence violette du CaO, Bi a une persistance remarquable.

On trouvera décrits, dans le *Handbuch der Experimentalphysik* (Wien-Harms), *Phosphorescenz-Fluorescenz*, t. I, de bons procédés de préparations pour un grand nombre de sulfures et d'oxydes à luminogènes très divers. Voir aussi le *Handbuch der anorganische Arbeitsmethoden* de Tiede et Richter et les publications de Mourelo et de Vanino.

A côté des sulfures, une autre série de composés particulièrement intéressants a été dernièrement étudiée (6). Le diluant est ici un halogénure alcalin et luminogène, généralement du thallium et du plomb : par exemple KCl + 1 % TlCl. Ces substances peuvent être obtenues en gros cristaux uniques. D'autre part les régions spectrales d'excitation sont en dehors des régions d'absorption propre du diluant et sont étroites.

A l'état naturel on trouve des corps dont la luminescence est souvent très intense mais peu persistante. On peut citer certains échantillons de calcite, de fluorine, de diamant, de rubis, de willémite (silicate de zinc), de kunzite (variété de spodumène), etc. Ces corps contiennent des impuretés luminogènes comme aussi les verres, qui ont presque tous une assez faible luminescence.

Nous rencontrerons, au cours de cette étude, d'autres composés solides luminescents spécialement intéressants à certains points de vue particuliers. En règle générale, toute substance solide transparente qui n'a pas subi de purification spéciale présente une luminescence très nette, sous l'action des rayons ultra-violets par exemple.

Les cristaux purs de divers composés organiques, par exemple l'anthracène et l'esculine, sont fluorescents. De nombreuses couleurs d'aniline sont luminescentes en solution dans un diluant organique solide (alcool solidifié, acide phtalique ou gélatine) et l'on observe alors une certaine persistance de l'émission lumineuse. De même, en dissolvant certains composés organiques dans l'acide borique fondu (7), on obtient après solidification des matières phosphorescentes dont la persistance peut atteindre une minute (une partie d'uranine dans 3.000 parties d'acide borique par exemple) ; on ne constate cependant pas de thermoluminescence.

Le cas indiscutable de la fluorescence des sels solides purs d'uranyle UO_2 montre que les *substances solides constituées par des molécules anorganiques peuvent être fluorescentes à l'état pur.*

La fluorescence à l'état pur paraît aussi actuellement établie pour les tungstates et les molybdates. Le cas des platinocyanures est un peu douteux, il pourrait sans doute être éclairci par un grand nombre de cristallisations. Tous les autres cas qui ont été cités semblent encore plus douteux. L'impureté est souvent difficile à éliminer, même par des cristallisations répétées. G. Urbain (8) cite l'exemple d'une chaux « pure » qui, avant de perdre complètement sa luminescence cathodique rouge due au manganèse, a nécessité 80 cristallisations successives du nitrate. A la suite de ce traitement elle avait encore conservé une fluorescence bleuâtre très faible ; pour ces faibles fluorescences résiduelles, il est évidemment difficile d'affirmer la présence ou l'absence d'impureté. Citons encore le cas du sulfate de cadmium « purissimum » qui doit sa luminescence à une très faible teneur en sulfate de zinc difficile à éliminer (9).

Cependant on a montré tout dernièrement que les sels purs de certaines terres rares (sulfates d'Eu, de Tb, etc.) sont fluorescents (R. Tomaschek et O. Deutschbein (112)). La fluorescence caractéristique présente les mêmes

groupes de raies que la fluorescence observée en diluant la même terre rare dans un sel quelconque non coloré. L'émission est très brève.

Il ne paraît pas y avoir de cas indiscutablement établi d'existence d'un corps *phosphorescent* à l'état pur (luminosité résultant d'un mécanisme d'ionisation ; nous verrons dans la suite que les mesures d'effet photo-électrique paraissent indiquer que les concentrations élevées s'opposent à l'ionisation des centres luminogènes). Dernièrement R. Constal (10) a obtenu du sulfure de zinc phosphorescent vert très persistant, par autoréaction du S et du Zn à haute température, sans addition de métal étranger [1]. On ne constate pas, à l'examen spectral, la présence de cuivre qui est le luminogène habituel du sulfure de zinc. Les dernières traces de cuivre sont peut-être du point de vue quantique un peu faibles pour expliquer la forte luminescence du produit [2] ; mais on peut encore invoquer la présence d'autres impuretés comme le cadmium ou peut-être de centres luminogènes à base d'oxysulfures de zinc, ou encore du Zn métal libéré par réaction secondaire (par exemple $2\,ZnO + ZnS = 3\,Zn + SO_2$).

Enfin les sels d'uranyle, les platinocyanures [3], les molybdates purs et les tungstates purs ne sont pas phosphorescents, c'est-à-dire que l'électron perturbé reste dans le champ de force de la molécule excitée ; au contraire, par addition de métaux lourds aux tungstates et aux molybdates purs, il apparaît en outre de nouvelles bandes d'émission, de longue durée cette fois (1).

Les luminescences des corps solides organiques et celles des sels d'uranyle, des platinocyanures, des tungstates et des molybdates seront étudiées avec les fluorescences des matières colorantes dans la deuxième conférence-rapport sur la luminescence.

§ II. — Bases théoriques de la photoluminescence.

Les phénomènes de photoluminescence ont été souvent rapprochés avec raison des phénomènes chimiques. Les considérations de cinétique chimique donnent des explications claires des principaux faits observés.

[1] La température du ZnS cristallisé, qui résulte probablement ici de la condensation de la vapeur, ne saurait dépasser nettement 1.500° à l'air libre à cause de sa volatilité (v. Guntz, *C. R.*, **197**, 1030, 1933).

[2] Il faudrait faire des mesures quantitatives d'émission lumineuse totale accumulée par élément de volume pendant l'excitation et les rapporter à la masse du cuivre encore présente ; la concentration en cuivre est peut-être encore voisine de 10^{-6}. On pourrait essayer de préciser cette concentration par des méthodes de dosages, par exemple par examen de l'opacité d'un dépôt électrolytique. Il faudrait aussi se rendre compte si la luminescence n'est pas amoindrie par de nombreuses purifications du zinc, conduites avec toutes précautions pour éviter autant que possible l'introduction de cuivre.

[3] Cependant le platinocyanure d'ammonium, insolé dans l'air liquide, présente, par échauffement, une forte thermoluminescence (Dewar). Il n'en est pas ainsi avec les sels d'uranyle. La fluorescence des platinocyanures provient peut-être de la présence de cuivre (observations inédites de M. Haudepin et de M. Marcotte).

Ed. Becquerel (11) attribuait l'émission de luminescence à une recombinaison des éléments d'un composé chimique instable qui aurait été dissocié sous l'influence de la lumière excitatrice. Wiedemann et Schmidt (12), Debierne (13) ont développé ces théories photochimiques de la luminescence et leur ont donné des formes assez générales pour expliquer les différents cas. En principe, pendant l'excitation, la substance luminogène dans l'état A se transforme et prend un autre état B instable; l'émission accompagne le retour de l'état B vers l'état A ou vers un troisième état, suivant les cas.

Mais ces théories chimiques ne peuvent donner une représentation suffisamment explicite de l'absorption et de l'émission de la lumière par les molécules. Il apparaît aujourd'hui nécessaire de recourir aux théories quantiques des niveaux d'énergie. Les théories chimiques rejoignent d'ailleurs les théories quantiques, car les niveaux énergétiques intéressés dans les réactions chimiques et les phénomènes lumineux sont souvent les mêmes.

Cependant, si l'on considère en particulier une substance anorganique à liaison polaire habituelle, la dissociation chimique est en principe un retour à l'état neutre de l'anion et du cation; la photoluminescence peut accompagner des transitions électroniques très diverses, allant jusqu'à l'effet photo-électrique. D'autre part il n'est pas probable que les électrons de luminescence soient en général les électrons de formation des anions (voir p. 17).

C'est dans le cas de la *fluorescence des vapeurs métalliques à l'état monoatomique* que les phénomènes sont évidemment les plus simples. Souvent nous suivons bien alors les transitions d'absorption et d'émission, par exemple pour la vapeur de sodium à basse pression.

Si l'on excite l'atome de sodium par le doublet D, il passe de son état normal 3 S à l'état 3 P (double); le retour 3 P → 3 S produit l'émission, qui d'ailleurs est plutôt ici une résonance optique qu'une fluorescence ordinaire. On a aussi étudié l'émission qui suit l'excitation par une seule des raies D. Si l'on excite l'atome de sodium par le doublet 3303 Å (3 S → 4 P), il peut émettre ce même doublet (4 P → 3 S, résonance) ainsi que le doublet D (3 P → 3 S, fluorescence ordinaire). Mais comme le passage 4 P → 3 P est interdit par le principe de sélection, il y a passage par un niveau intermédiaire (4 S). Si l'on excite par un quantum plus élevé que le terme limite 3 S → *m* P (2413 A), il y a effet photo-électrique et émission de tout le spectre d'arc par retour à l'état normal.

Mais déjà les spectres de *fluorescence moléculaire des vapeurs* (Na^2, I^2, etc.) sont des spectres de bandes, souvent résolubles il est vrai. L'absorption et l'émission sont toujours dues au passage d'un état électronique normal à un autre état électronique d'excitation. Mais les niveaux énergétiques corres-

pondant aux différents états électroniques sont très complexes; à chacun d'eux est attachée une double infinité de niveaux énergétiques par suite de l'intervention des énergies quantifiées d'oscillation des atomes dans la molécule et de rotation de la molécule, d'origine thermique. D'ailleurs, en même temps que se produisent les transformations électroniques, il peut y avoir modification des forces de liaison des atomes dans la molécule, ce qui provoque aussi des oscillations atomiques.

Pour la *fluorescence des solutions de substances organiques*, les états d'oscillation et de rotation ne seront plus nettement quantifiés. Ils formeront une suite continue, à cause de l'interaction avec les molécules voisines. On aura de larges bandes non résolubles pour l'absorption et pour l'émission.

Cependant les phénomènes sont encore ici relativement simples du fait que l'électron perturbé reste toujours dans le champ de forces de la molécule luminogène excitée : nous avons déjà vu qu'il ne paraît pas y avoir d'effet photo-électrique lié à la fluorescence des solutions de substances organiques. En particulier, l'intensité de la luminescence décroît rapidement et exponentiellement en fonction du temps écoulé depuis la fin de l'excitation, et la durée moyenne d'émission est pratiquement indépendante de la température.

Dans le cas qui nous intéresse plus spécialement ici de la *luminescence des solutions solides anorganiques*, il s'introduit une nouvelle et importante cause de complexité : les perturbations électroniques sont souvent accompagnées d'ionisation, les électrons perturbés sont détachés des centres luminogènes.

P. Lénard et Sem Secland (15), ont établi d'une manière qui semble indiscutable, dès 1909, que la luminescence de longue durée est liée à un effet photo-électrique. Dans ce mémoire les auteurs ont aussi donné la première théorie électronique de la luminescence; ils ont utilisé dès cette époque une conception de l'atome semblable à celle de Rutherford-Bohr, mais sans toutefois considérer la notion fondamentale des niveaux énergétiques.

Voici ce qui paraît être l'essentiel des idées de Lénard et de sa théorie des centres polarisés. Dans les nombreuses publications qu'il a fait paraître dans la suite, cet auteur ne semble pas avoir nettement modifié ses premières conceptions.

Pendant la calcination de préparation, il se formerait des centres luminogènes de constitutions et de tailles très variables, assemblages des divers éléments de l'addition luminogène, du diluant et de l'addition fusible. La lumière excitatrice détache un électron d'un des éléments du centre, élément contenant un atome du métal luminogène; cet électron est capté par un atome électronégatif voisin (S, O, Se, etc.) appartenant au même

centre [1]. Le métal devenu positif et l'élément électronégatif forment alors un « paire polarisée », le centre est polarisé. Le retour de l'électron capté vers sa région de départ est accompagné d'une émission d'énergie qui est la luminescence.

Pour Lénard, ce retour est provoqué par l'agitation thermique du centre, selon un mécanisme un peu obscur. Plus le centre est gros, moins il serait sensible; à une température donnée, la vie moyenne du centre dans l'état polarisé dépend surtout de sa taille. D'où alors la nécessité d'envisager une très grande variété de centres, ce qui est une des idées caractéristiques de Lénard. Ces centres devraient donner les mêmes spectres d'émission.

J'ai cherché (16) à introduire dans les conceptions de Lénard les notions aujourd'hui classiques de niveaux énergétiques et aussi à éviter de donner une si grande importance à cette hypothèse d'existence de centres différents en nombre pour ainsi dire illimité.

Dans la luminescence des solutions solides anorganiques, les centres luminogènes sont intercalés dans le réseau ionique cristallin des atomes du diluant [2]. Il existe entre les ions de ce réseau un champ électrique intense; les centres luminogènes sont placés dans ce champ et dans des conditions qui ne sont pas identiques. D'où une nouvelle cause de complexité [3] et en général de manque de définition des niveaux énergétiques, à laquelle vient toujours s'ajouter le fait que les énergies d'oscillations atomiques ne sont pas nettement quantifiées. Il n'y a plus de rotation.

En absorbant l'énergie d'excitation, l'électron s'éloigne du centre luminogène; il se trouve alors dans un champ inter-ionique très irrégulier au voisinage du centre. Par suite de leur faible vitesse, ces électrons sont facilement déviés puis arrêtés; ces arrêts, qui sont accompagnés d'une perte de force vive, ne se produisent pas tous dans les mêmes conditions. Les électrons sont immobilisés à des distances variables du niveau de départ du centre luminogène. Mais aussi, suivant les circonstances, la fixation s'accompagne d'un dégagement d'énergie plus ou moins grand, probablement sous forme d'un rayonnement infrarouge. Cette fixation correspond d'ailleurs plutôt

[1] L'atome électro-négatif est déjà combiné chimiquement. Cet atome devrait pouvoir cependant fixer encore un électron.

[2] Les sulfures alcalino-terreux sont certainement à liaisons polaires électriques, comme les halogénures alcalins. Le ZnS doit avoir des forces de valeur non polaires, par suite de la structure non sphérique probable de l'ion Zn; mais à ces forces non polaires doivent se superposer des forces polaires. Même si l'on n'admet point cette superposition, il n'en reste pas moins la possibilité de fixation d'électrons conformément aux idées de Kossel.

[3] En étudiant certains phénomènes de magnéto-optique, J. Becquerel a montré que des niveaux énergétiques des ions des terres rares dans les cristaux sont décomposés par le champ électrique dû aux ions voisins (*Journ. de Phys.*, 1929, p. 313); ce point de vue a été repris par divers théoriciens (Kramers, Bethe, etc.), et appliqué à l'étude des phénomènes paramagnétiques. L'apparition de composantes nettes résulterait d'une grande mais non parfaite symétrie du champ.

à une captation par l'ion métal électropositif du diluant et non par l'atome électronégatif.

Pour permettre à ces électrons captés de revenir vers le centre luminogène, il faut les extraire du champ inter-ionique. Cette libération peut se concevoir soit par l'action directe des chocs thermiques, soit en considérant que certains de ces atomes peuvent acquérir une énergie interne supérieure à l'énergie moyenne, soit encore par l'intervention de radiations infra-rouges d'origine thermique ou extérieure. Le quantum énergétique nécessaire pour libérer ces électrons sera très variable, le retour vers le centre luminogène sera plus ou moins aisé. On pourra observer successivement les phénomènes de fluorescence (1), de phosphorescence et de thermoluminescence proprement dite. On rend ainsi compte d'une manière simple de l'extraordinaire diversité des durées de vie des centres excités et cette conception me paraît devoir remplacer celle de l'excessive variété des centres de Lénard.

Pendant leur retour vers les centres luminogènes, les électrons se meuvent toujours dans des champs de forces inter-ioniques non identiques et leur force vive dépend dans une certaine mesure du mouvement d'agitation thermique. D'autre part nous avons déjà vu que les niveaux énergétiques des centres luminogènes ne sont pas nettement définis. Dans le cas de la luminescence des solutions solides anorganiques, les causes qui concourent à donner des bandes d'absorption et d'émission très étalées et continues sont donc fort nombreuses. Il est difficile actuellement de tenter de préciser par le calcul ces aperçus. Dans la suite de cette conférence, en étudiant les nombreux phénomènes et apparences présentés par cette classe de corps luminescents, nous montrerons que ces hypothèses et ces ébauches de théories quantiques ont des appuis expérimentaux très sérieux. Nous verrons aussi, à propos de l'étude de la photo-conductibilité, comment on peut envisager des déplacements et des fixations d'électrons dans un réseau cristallin.

Nous n'avons considéré jusqu'ici l'absorption et l'émission de luminescence que du point de vue le plus simple de la théorie quantique.

La théorie électromagnétique classique donne une bonne interprétation des résonances optiques, qui se retrouvent ici dans le cas du rubis par exemple. Déjà Ed. Becquerel, dans son remarquable ouvrage : *La Lumière*, paru en 1868, avait ainsi envisagé ce cas. L'émission et l'absorption sont alors pour ainsi dire monochromatiques, étant liées à l'existence de vibra-

(1) L'émission de *fluorescence* de lignes et de bandes étroites du rubis paraît cependant devoir être attribuée à un simple renversement de spin dans une sous-couche interne incomplète du luminogène Cr. Il n'y aurait pas changement de configuration électronique.

tions quasi élastiques très peu amorties; pour obtenir une grande amplitude de vibration, la fréquence excitatrice doit être très voisine de la fréquence propre des oscillateurs.

Mais la théorie électromagnétique classique ne permet pas de rendre compte des émissions avec changement de fréquence, ni des phénomènes de phosphorescence de longue durée; ces caractères fondamentaux se retrouvent au contraire par la première théorie des quanta, théorie qui s'adapte aussi aux résonances optiques.

Une théorie quantique ondulatoire relierait les points de vue de l'électromagnétisme classique et de la première théorie des quanta. De plus on peut attendre de la théorie quantique ondulatoire des résultats plus satisfaisants que ceux fournis par la théorie quantique simple. Mais le développement en luminescence de cette théorie ondulatoire n'a pas encore été tenté [1], et paraît devoir être particulièrement délicat dans le cas de la phosphorescence. C'est cependant surtout dans ce cas que la première théorie des quanta donne des résultats insuffisants.

§ III. — **Spectres d'émissions.**

Nous allons décrire d'abord quelques spectres d'émissions choisis parmi les plus caractéristiques et les mieux étudiés. Puis nous verrons l'action de la température et l'action d'un champ magnétique sur les spectres d'émissions. Enfin nous parlerons de la polarisation.

I. **Sulfures alcalino-terreux. Sulfure de zinc.** — Le spectre d'émission comprend le plus souvent plusieurs bandes, très diffuses, dont la largeur est de l'ordre de 500 à 1.000, A. Lénard désigne ces bandes par ordre d'importance à la température ordinaire au moyen des lettres α, β, γ, δ. Les positions des bande varient peu avec la température mais non leurs intensités relatives; chaque bande ne s'observe que dans un certain intervalle de température. D'autre part, l'étalement et la position du maximum de la bande d'émission semblent, dans certaines limites, à peu près indépendants de la longueur d'onde de la radiation excitatrice.

Voici par exemple, d'après Lénard et Klatt (1), les bandes que l'on distingue dans le spectre d'émission du sulfure de calcium à luminogène bismuth CaS (Bi); excitation par le proche ultra-violet et mesures 1 seconde

[1] La théorie ondulatoire a été dernièrement utilisée dans l'étude théorique des phénomènes de transfert d'activation entre atomes (Kallemann et London : 2 f. *Phys. Chem.*, 2, 207, 1929. F. Perrin, *Ann. de Physique*, **17**, 283, 1932).

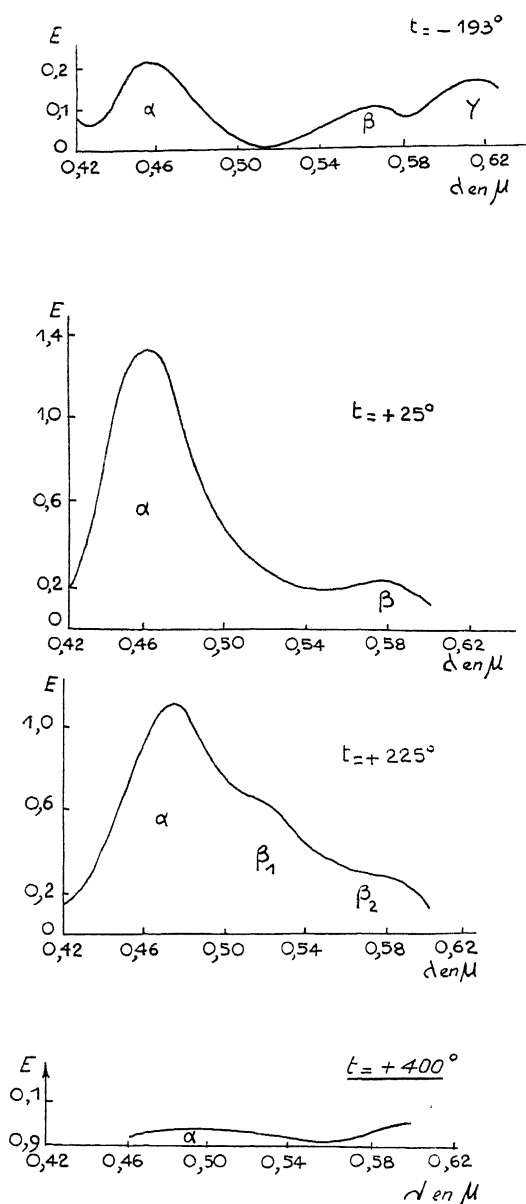



Fig. 1.
Bandes d'émission du CaS (Bi) à différentes températures.

après l'excitation. En ordonnées sont portées les énergies de luminescence E (unité arbitraire).

Le ZnS (Cu) donne une belle bande de luminescence verte α et une bande β violette; les bandes γ jaune et δ rouge sont négligeables. Le ZnS (Mn) donne une bande principale orange α, une bande bleue β et une rouge δ.

On peut aussi observer des bandes d'émission dans l'ultra-violet (SrS Pb) et dans l'infrarouge (CaSNi) [W.-E. Pauli (17)], et (CdS Cu) [A. Guntz (17 *bis*)], par impression sur plaques photographiques. L'émission ultra-violette serait fréquente aux faibles concentrations en luminogène [O. Schellenberg (17 *ter*)].

Le plus souvent il n'apparaît pas de changement net dans la répartition de l'énergie lumineuse dans une même bande au cours de la phosphorescence, comme Pierce notamment l'a vérifié, le ZnS (Cu) pour les durées atteignant 2 heures (18). Ce fait important est en faveur de ma conception à tendance unitaire des centres luminogènes correspondant à une même bande. Mais il n'est pas cepen-

dant en contradiction formelle avec la théorie de Lénard des centres de compositions différentes : il faut alors admettre que seul un certain groupement défini d'atomes constitue, à l'intérieur du centre, le groupement luminogène.

E.-L. Nichols (19), (20) a montré que les courbes spectrophotométriques d'émission ont en réalité une *structure caractéristique* plus ou moins accentuée. Cette structure apparaît très nettement dans les bandes α et β de BaS (Cu); souvent elle est moins apparente, mais elle semble bien toujours exister.

Le retour sur un niveau de départ de l'électron détaché par l'excitation peut se faire par états successifs, ce qui est une raison de structure carac-

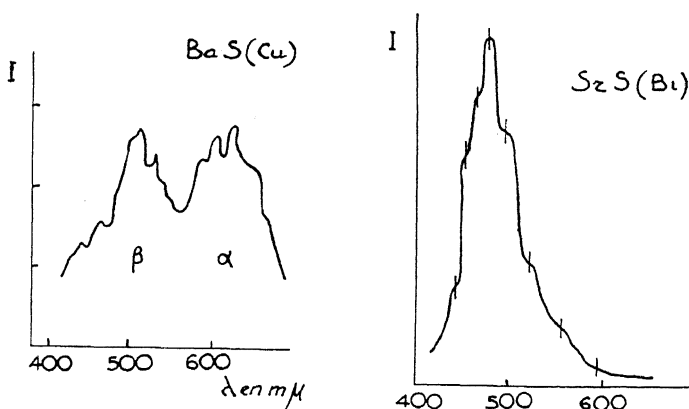



FIG. 2.
Structures des bandes d'émission (excitation : étincelle entre pointes Zn).

téristique. Toutefois, d'après Nichols, les composantes, qui apparaissent plus ou moins nettement, peuvent être classées en séries d'après leurs fréquences; dans ces séries, l'écart entre les termes sont des multiples entiers d'une certaine constante que Nichols désigne sous le nom d'intervalle de fréquence. Comme le fait remarquer P. Pringsheim (21), ces intervalles seraient probablement dus à l'intervention des énergies de vibrations des atomes du réseau ou du groupement luminogène.

Cet intervalle serait caractéristique du métal luminogène, et le même d'ailleurs pour les différentes bandes (14,5 pour Bi, 34 pour Cu, si on exprime les fréquences en $\frac{1}{\mu} \times 10^3$). Il serait indépendant du solvant. Le tableau ci-joint donne les 2 séries qui seraient à considérer dans le cas du BaS (Cu) où les composantes sont particulièrement apparentes.

Série I			Série I (suite)			Série II		
μ	1/μ × 10³	Δ	μ	1/μ × 10³	Δ	μ	1/μ × 10³	Δ
0.4273	2,340		0.5365	1,864		0.5154	1,940	
		2×34			34			7×34
.4401	2,272		.5464	1,830		.5875	1,702	
		4×34			5×34			3×34
.4682	2,136		.6024	1,660		.6250	1,600	
		2×34			3×34			3×34
.4854	2,068		.6418	1,558		.6675	1,498	
		2×34			34			
.5000	2,000		.6562	1,524				
		3×34						
.5268	1,898							
		34						

Ce travail a été repris et considérablement développé par T. Tanaka (22). Alors que Nichols excitait la luminescence de ses produits au moyen de l'étincelle entre pointes de zinc, Tanaka observait la luminescence cathodique; nous reviendrons à ce propos sur ces résultats. Signalons cependant que l'on peut faire à ces travaux une double critique : les mesures au spectrophotomètre portent sur intervalle de longueur d'onde non négligeable (20 A chez Tanaka), et, d'autre part, il doit être souvent difficile de déterminer avec assez de précision la position des composantes sur les courbes.

L'existence d'intervalles de fréquences constants a été d'abord établie en étudiant la fluorescence des sels d'uranyle [H. Becquerel, Nichols et Merritt]. Mais il semble que Tanaka ait par trop généralisé l'existence de ces intervalles constants.

Lénard et Klatt donnent de nombreux exemples de *déplacement de la position d'une bande d'émission avec la nature du diluant*. C'est ainsi que pour les 3 sulfures CaS (Bi), SrS (Bi) et BaS (Bi), la bande α se déplace vers le rouge quand on passe de Ca à Sr et à Ba; mais cette règle ne convient pas à tous les métaux luminogènes. De même il n'y a pas de variation régulière avec la constante diélectrique, la chaleur spécifique, les constantes réticulaires du diluant. L'absence de règle générale doit tenir à la composition assez complexe des centres photoluminescents.

A. Guntz (2) a montré qu'il existe un déplacement parallèle, vers le rouge, des bandes d'émission et d'absorption des sulfures mixtes du type ZnS, CdS (Cu) à teneurs en CdS croissantes. 1 : ZnS (Cu).2 : ZnS, CdS 12 % (Cu).3 : ZnS, CdS 20 % (Cu). A densité d'absorption, E énergie de luminescence pendant l'excitation.

L'emploi d'une terre rare comme luminogène donne, par excitation au moyen de l'ultra-violet, un spectre caractéristique formé, dès la température

ordinaire, de raies et de bandes étroites [J. von Kowalski; R. Tomaschek; M. Travñicek. Voir *Handbuch der Experimentalphysik, Fluorescenz und Phosphorescenz*, t. I, p. 460]. Aux basses températures les bandes étroites se

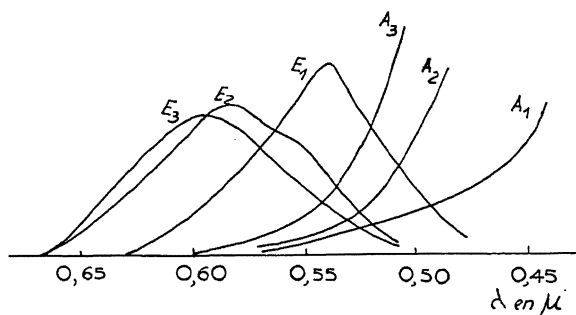



FIG. 3.
Absorption et émission de divers ZnS, CdS (Cu).

résolvent souvent en lignes. Voici les lignes et bandes principales du samarium en dilution dans les 3 sulfures alcalino-terreux, dans ZnS et dans CaO (température ordinaire).

Spectres d'émission de photoluminescence du samarium dans divers diluants.

Ca S	660-648,5	616	611	608*	601*,5	570*	566*	561	
Sr S	661-642	622,5	611	605*	600*	568*	564*,5	559	555
Ba S	658-640		610-608	603*,5	599*,5	568*	564*,5	558	556
Zn S	662-655**	644-638	618-622	615*	608*	577*	571*	564	558
Ca O	680-640	626,5		615	605*,3	576*,3	568 ,3	556	548

Comme on le voit, les spectres sont presque identiques. En particulier les lignes les plus fortes, marquées d'un astérisque, sont des doublets qui se retrouvent partout. Il faut noter cependant certaines différences avec le ZnS. La grande similitude et la netteté des spectres ne peut provenir que de l'intervention d'électrons appartenant au sous-groupe interne incomplet qui existe toujours dans les terres rares. Nous étudierons plus spécialement la luminescence due aux terres rares avec la luminescence cathodique.

L'ensemble du spectre d'émission du samarium, comparé au spectre émis par les autres métaux, constitue en quelque sorte une seule bande : dans un certain diluant, toute l'émission apparaît pour les mêmes régions d'excitation et pour les mêmes domaines de température. C'est le cas de

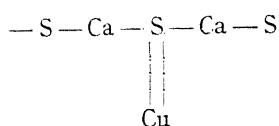
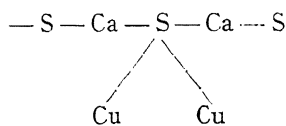
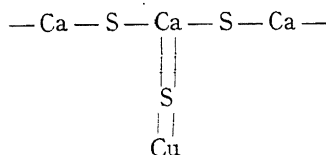
presque toutes les terres rares; dans le cas du praséodyme cependant, on doit considérer deux groupes.

Toute bande doit être très probablement rapportée à un centre luminogène particulier, à un certain groupement photosensible (voir cependant p. 35). C'est ainsi que Lénard considère, à l'intérieur de ses gros centres, des groupements luminogènes comme :

```
— S — Ca — S — Ca — S          — S — Ca — S — Ca — S
           ¦                             /   \
           ¦                            /     \
           Cu                          Cu      Cu

  Centre Ca — S (Cu) α          Centre Ca — S (Cu) β
```

ou encore :

```
— Ca — S — Ca — S — Ca —
           ¦
           ¦
           S
           ¦
           Cu
```

Mais ces représentations sont tout à fait hypothétiques et certainement trop simplistes pour le cas des sulfures, en particulier s'il y a addition de fondants. A. Guntz (5) a donné une claire vision de cette composition complexe des centres luminogènes dans les sulfures phosphorescents. Les composés préparés en présence d'une addition fusible doivent être rangés dans une catégorie spéciale où n'existe plus la simplicité du cas ou le métal luminogène serait sous une forme de combinaison analogue à celle du diluant, si toutefois ce dernier cas existe. En particulier dans le mode de préparation des sulfures utilisés par Lénard, l'addition fusible joue un rôle très important, ainsi que l'ont établi Lénard et ses collaborateurs. Le phosphorogène combiné sous la même forme que son diluant ne serait pas alors actif; il ne le deviendrait que dans la proportion où il s'engage dans une combinaison différente dans laquelle intervient l'anion de l'addition fusible (qui est généralement un chlorure). Au lieu de dire que ce sont les métaux lourds qui sont capables d'agir comme luminogènes, il semble plus exact de dire que ce sont des métaux qui ont une grande aptitude à former des composés complexes. Ces métaux luminogènes sont d'ailleurs souvent des métaux de transition de la classification de Mendéléef [1] (Cr, terres rares, Cu^{++}), mais pas nécessairement (Sb, Pb, Bi).

[1] Avec les métaux de transition, à sous-groupe électronique incomplet, on peut encore envisager des transitions intra-atomiques particulières, mais il semble bien qu'il y ait aussi formation d'un complexe (voir : rubis, p. 23).

Par analogie avec ce qui se passe en solution aqueuse, où les sels de Cu par exemple donnent en présence de chlorures en excès les ions cuprichlorhydriques $CuCl^{4=}$ cuprochlorhydrique $CuCl^{3=}$, on peut attribuer à la présence de ces espèces d'ions en milieu fondu chlorurant les bandes de luminescence α et β du cuivre dans ZnS (Cu) NaCl. L'addition fusible NaCl joue par son anion Cl un rôle essentiel dans la formation de ces ions complexes et l'on pressent l'influence moins grande mais possible du cation Na. Par analogie avec ce qui se passe en solution aqueuse, un certain nombre de molécules du diluant doivent s'associer aux ions de ces complexes dont l'activité optique est bien connue.

Ce que nous venons de dire pour les chlorures doit aussi s'appliquer aux oxydes ou à d'autres anions susceptibles d'entrer dans un complexe avec le métal luminogène. Par exemple pour ZnS (Cu) NaCl on peut encore envisager pour des complexes cuprioxhydrique $CuOCl^{2=}$ (bande α) et cuproxhydrique $CuOCl^{-}$ (bande β), l'oxydation étant très difficile à éviter. Le rôle de l'oxygène est peut-être fondamental.

La nécessité de complexes apparaît encore pour bien d'autres substances luminescentes.

Existe-t-il des sulfures luminescents dans lesquels le luminogène se trouve dans une forme de combinaison analogue à celle du diluant ? Il n'est pas possible de l'affirmer. On peut bien, par exemple, préparer du ZnS phosphorescent sans addition fusible, à haute température (par chauffage sous forte pression [E. Tiede et A. Schleede (23)], ou par autoréaction du Zn et du S [R. Coustal (10)], mais on ne peut certifier, étant donné les faibles concentrations en centres luminogènes, que l'on n'a pas encore affaire à des complexes (oxysulfures ?).

En tout cas il est certain que, suivant des modalités de préparation qui peuvent paraître secondaires au premier abord, les centres luminogènes peuvent différer. De plus il intervient certains facteurs physiques comme les solubilités, les structures cristallines plus ou moins déformées, etc., questions sur lesquelles nous reviendrons. Tout ceci explique qu'il règne souvent un certain empirisme dans les méthodes de préparation des sulfures phosphorescents.

Dans l'hypothèse d'un ion complexe, le métal luminogène fait très probablement partie de l'ion négatif : par exemple Cu dans l'ion divalent $CuOCl^{-}Cl^{-}$. La luminescence dépend avant tout du métal, il n'est donc pas probable que la transition optique affecte un électron de charge de l'ion négatif. Il doit exister dans les couches électroniques du métal luminogène de l'ion complexe des électrons ayant un couplage particulièrement lâche qui permet l'activité optique. On pourrait aussi songer à des transitions par

simple renversement de spin qui, comme nous le verrons dans la suite, se produisent fort probablement dans le cas de la fluorescence du rubis dont le luminogène Cr est à sous-groupe électronique interne incomplet. Mais l'effet photo-électrique que l'on observe avec les sulfures phosphorescents indique des modifications de configuration électronique allant jusqu'à l'ionisation.

E. Tiede a comparé les diamètres atomiques et ioniques du métal luminogène et du métal du diluant. Nous exposerons ce travail en étudiant la relation entre la structure cristalline et la luminescence (v. p. 93).

II. **Cristaux naturels. Fluorines (spath fluor).** — Un grand nombre de minéraux naturels sont luminescents : les fluorines, les calcites, le silicate de zinc (willémite), bien des pierres précieuses ou demi-précieuses comme les diamants, les rubis, les aigues-marines, etc. Les spectres de luminescence consistent habituellement en larges bandes diffuses. La luminescence est due à la présence d'impuretés luminogènes qu'il est difficile de caractériser avec certitude; le contrôle par synthèse est souvent impossible. D'autre part les spectres peuvent varier avec les échantillons, même si l'origine est identique. Nous décrirons surtout ici le spectre de photoluminescence des fluorines.

A la température ordinaire, sous l'excitation par de l'ultra-violet de grande longueur d'onde, certaines variétés de *fluorines* sont luminescentes, d'autres ne le sont pas. Parmi les premières j'ai personnellement observé des échantillons de fluorines de couleur violette d'Angleterre (Durham) et d'Auvergne; des fluorines de couleur verte d'Auvergne; une fluorine jaune de Saxe ne présentait qu'une faible luminescence. Divers échantillons de fluorines incolores, une fluorine rose de Saint-Gothard n'étaient pas luminescentes. A l'examen spectroscopique on observe une large bande violette qui est généralement attribuée au manganèse.

Mais aux basses températures (inférieures à — 70°) et pour la même région d'excitation, j'ai vu apparaître dans toutes les fluorines examinées, sans exception, une nouvelle large bande diffuse, généralement très intense, qui s'étend du rouge jusqu'au vert. Cette bande « froide » doit appartenir à un élément assez difficile à séparer du calcium. Elle est peut-être attribuable à une terre rare, mais cependant son spectre ne présente pas une structure en lignes ou bandes étroites; on peut aussi penser à la rapporter à Ca ou à un complexe à base de Ca [A. Guntz].

Par excitation au moyen de l'ultra-violet plus lointain (3.500 à 2.000 A°, étincelles entre métaux), il apparaît à la température ordinaire un nouveau spectre très complexe composé de lignes et de bandes étroites [Ed. Becquerel, G. Urbain, de Watteville]. Dans ce spectre, dû à la présence de terres

rares, on retrouve notamment des lignes et des bandes du samarium :

650-630 | 604,2 | 572*,5 | 567*,5 | 534 mμs

et un triplet caractéristique du gadolinium 312,0, 311,8, 311,5. On sait que G. Urbain a pu réaliser des fluorines artificielles donnant ces mêmes raies d'émission (excitation cathodique) (1).

Morse (24) a annoncé que la position des raies d'émission pour un même échantillon de fluorine varie nettement avec la nature du métal des électrodes de l'étincelle excitatrice, avec la longueur d'onde d'excitation. Mais ceci pourrait bien n'être qu'une apparence due à la complexité du spectre d'émission, dont les différentes lignes peuvent avoir des régions d'excitations différentes et des sensibilités optiques plus ou moins grandes [P. Pringsheim (21)].

Certaines lignes d'émission sont très étroites, bien plus encore que dans le cas des sulfures phosphorescents à base de terres rares. C'est ainsi qu'à la température ordinaire la forte ligne 573 est seulement un peu plus large que le doublet D d'un brûleur au sodium; à la température de l'air liquide, la largeur est inférieure à $\frac{1}{10}$ d'angström. Dans les fluorines la plupart des bandes dues aux terres rares se résolvent aux basses températures en composantes fines.

Certaines fluorines donnent lieu d'une manière particulièrement intense au phénomène de *thermoluminescence*; ce sont surtout des variétés fortement colorées en vert ou en violet. Si l'on chauffe progressivement, on commence par observer une faible luminosité qui apparaît généralement vers 50°; la luminosité croît ensuite peu à peu, puis s'abaisse. Une fois l'émission de thermoluminescence terminée, la fluorine est décolorée. Par refroidissement elle reprend ses propriétés de photoluminescence. Si l'on observe le spectre de thermoluminescence on peut [Ed. Becquerel, Morse] noter le système de lignes et bandes étroites et la bande diffuse violette. Cette dernière bande disparaît d'ailleurs avant les premières. On observe par la bande diffuse rouge-verte, ce qui ne doit pas surprendre étant donné que le groupement luminogène correspondant paraît se dissocier dès — 80°. Le fait que la thermoluminescence a le même spectre complexe que l'émission de photoluminescence montre que l'émission est due en définitive aux mêmes modifications.

La *willémite* est un silicate de zinc naturel SiO_4Zn dont certains échantil-

(1) Il paraît difficile de rechercher par voie de synthèse le luminogène de la large bande violette : une fluorine naturelle, d'une belle luminescence violette, chauffée quelques instants à haute température, ne donne plus par la suite qu'une faible fluorescence verdâtre.

lons sont fortement luminescents. Le spectre d'émission comprendrait d'après A. Gruhl (25) une bande unique diffuse dont le maximum est généralement dans le vert, et non plusieurs bandes. Cependant A. Karl (26), qui a préparé des willémites synthétiques, conclut que la luminescence est habituellement due à la présence de deux luminogènes, le nickel et le cuivre. La luminescence très brève de la willémite est souvent utilisée pour l'observation des rayonnements corpusculaires divers, en particulier pour les réglages de faisceaux; on peut préparer des surfaces de willémite de plusieurs centimètres carrés, bien polies, d'une luminescence régulière. La luminescence de couleur très variable de certains échantillons de diamant sert parfois aux mêmes fins.

III. **Alumine : Rubis.** — Depuis Lecoq de Boisbaudran et Verneuil, on sait préparer des substances fluorescentes à base d'alumine fondue, semblables aux corindons naturels. Un cas particulièrement intéressant est celui du rubis où le luminogène est le chrome. La présence du chrome dans l'alumine fondue donne lieu à une belle fluorescence rouge dont le spectre comprend des lignes ou des bandes résolubles.

Spectre d'émission du rubis dans le rouge [D. Dubois et G. Elias (27)] (excitation par la lumière solaire : B bande; L ligne).

— 190°	+ 18°
Rien de visible	6590 B 6690 B estompée 6760 B 6790 B étroite Lueur
R[1] 6918 L!	6926 !
R[2] 6923 L!!	6941 B!!
Raies	B estompées
7006 L	7016 B étroite
7036 L	7046 B étroite
Raies	7060 B diffuse
Espace sombre	Espace sombre
Raies	7130 B diffuse

Au contraire, si l'on ajoute à l'alumine fondue du nickel, du vanadium, du cuivre, du manganèse... on n'observe que de larges bandes diffuses de fluorescence. Le comportement du chrome doit donc être rapproché de celui des terres rares et d'ailleurs le chrome est aussi un métal à sous-groupe électronique interne incomplet; mais le vanadium, le manganèse, le nickel ont aussi le même sous-groupe incomplet et ne donnent pas un spectre de luminescence de lignes.

Dans l'émeraude, qui est un silicate double d'alumine et de glucine, le chrome est encore le luminogène. L'on retrouve les mêmes apparences spectrales générales que pour le rubis; toutefois dans les détails les spectres diffèrent.

Étant donné la structure en lignes et en particulier la présence du doublet de résonance R, on doit s'attendre à ce que l'origine du spectre du chrome (et aussi du spectre des terres rares) dans les cristaux soit précisée avant celle des spectres des autres métaux.

O. Deutschbein (106) a publié dernièrement un intéressant travail sur cette question du luminogène Cr, à la suite d'une note de M.-N. Saha à *Nature* (1er février 1930).

D'après Saha, l'absorption dans le visible des combinaisons du Cr^{+++} doit tenir à ce que l'un des trois électrons *d* inverse son spin. L'arrangement électronique de l'atome de Cr est le suivant :

Nombre quantique principal..	1	2	3	4
Sous-groupe................	*s*	*s p*	*s p d*	*s*
Nombre d'électrons..........	2	2 6	2 6 5	1
Par contre dans Cr^{+++}	2	2 6	2 6 3	

Pour Cr^{+++} toutes les couches sont complètes, sauf la couche 3 *d* et le terme le plus bas est un terme quadruplet pour lequel tous les vecteurs de spin sont parallèles. C'est probablement un terme ^4F. L'excitation pourrait simplement consister en une inversion du spin d'un des électrons, ce qui donnerait un terme doublet, probablement ^2G ou ^2H. Ces inversions sans modification de configuration électronique, quoique en général non permises, seraient fréquentes dans les formations moléculaires pour les éléments de transition de la classification de Mendéléef. Elles donneraient lieu à des émissions dans le visible. M.-N. Saha et S.-C. Deb (107) ont vérifié la présence de nombreuses bandes d'absorption dans le $CrCl^3$ en vapeur à 4.100 A° environ, qu'ils attribuent à ces transitions (probablement $^4F - {}^2H$).

O. Deutschbein applique ces considérations au spectre du chrome dans les cristaux en s'appuyant sur les résultats expérimentaux de H.-E. White (108) relatifs au spectre d'étincelle du Cr^{+++} qui se trouve dans l'U. V. lointain. Pour la configuration électronique 3 d^3, White a observé les états ^4F, ^2G, ^2H.

Deutschbein considère les différences énergétiques $^2F - {}^2G$ de White compatibles avec la règle de sélection de Δj :

Combinaison.........	$^4F_4 - {}^2G_5$	$^4F_3 - {}^2G_4$	$^4F_4 - {}^2G_4$	$^4F_5 - {}^2G_5$
Nombre d'ondes (cm^{-1}).	14.813	14.781	14.456	14.422

Ce serait là l'origine des doublets principaux observés dans les spectres de luminescence du chrome dans les cristaux. Dans le disthène les deux doublets apparaissent avec un écart égal à 323 cm^{-1} (écart calculé 358 cm^{-1} pour Cr^{+++}). Dans l'émeraude le premier doublet apparaît seulement. Dans le rubis c'est au contraire le deuxième doublet que l'on observe $^4F_4 - {}^2G_4$ et $^4F_5 - {}^2G_5$. Il est évident que l'on ne peut songer à une concordance exacte entre les données résultant de l'étude spectrographique du Cr^{+++} et celles de molécules ou de complexes.

Deutschbein signale que, d'après ses observations, il n'y a pas coïncidence exacte entre l'absorption et l'émission pour les lignes principales. Ainsi il y aurait un décalage d'environ 1 A° pour les lignes R_1 et R_2, dans le sens prévu par la loi de Stokes.

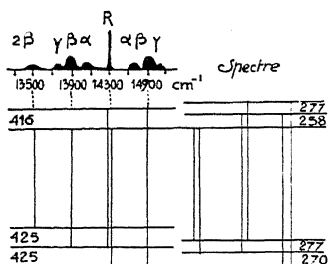



FIG. 4.
Spectre d'émission du MgO(Cr^2O^3).

Étudiant d'autre part l'effet Raman dans l'alumine pure, il obtient une fréquence d'oscillation du réseau correspondant à 417 cm^{-1}. Or on trouve dans le rubis une différence de 410 cm^{-1} entre le doublet principal 14.416 cm^{-1} et la bande la plus intense 14.006 cm^{-1} (7.140 A°). Les bandes seraient dues à la superposition d'oscillations du réseau, légèrement troublées par l'introduction du luminogène.

Deutschbein envisage encore des lignes secondaires étroites qui ne suivent pas nettement la loi de Stokes et dont l'origine n'est donc pas probablement attribuable aux oscillations du réseau. Elles proviendraient de dédoublements par effet Stark intramoléculaire. On peut expliquer ainsi les apparences de luminescence de Cr_2O_3 dans BeO + Al_2O_3 à teneurs variables en BeO. L'ion Be, de faible diamètre ionique et de charge relativement grosse provoque facilement les dédoublements pour de faibles teneurs en BeO.

Deutschbein a étudié la luminescence du Cr dans la magnésie MgO qui est le diluant le plus simple. R est le doublet principal résultant d'un simple renversement de spin. Il est entouré symétriquement par trois paires de bandes α, β, γ et en outre par une bande 2 β. La paire de bandes β est la plus intense; elle est peut-être attribuable aux oscillations du réseau (partie gauche du schéma de termes, la partie droite correspondant aux bandes α et γ). Cependant la fréquence d'effet Raman pour MgO pure correspond à 700 cm^{-1} et ici l'on ne trouve que 420 cm^{-1} environ pour les β. La concordance est encore moins bonne pour α

et γ, environ 270 cm^{-1}. Peut-être s'agit-il d'oscillations dans le complexe chrome.

Il est à remarquer que : 1° Cr_2O_3 ne montre pas de lignes d'absorption; 2° $CrCl_3$ gazeux a un spectre d'absorption se composant de bandes étroites vers 4.000 A°; 3° les aluns de chrome $MeCr(SO_4)_2 + 12 H_2O$ ont un spectre d'absorption semblable à celui du chrome dans les cristaux qui, pour le rubis en particulier, est très semblable au spectre d'émission; 4° certaines solutions de sels de chrome ont une bande d'absorption relativement étroite vers 7.600 A°. Il est encore ici probable que le chrome luminogène se trouve à l'état de complexe dans le cristal. Cette nécessité d'ion complexe se conçoit mal avec l'explication de Saha, tout au moins sous sa forme la plus simple.

Pour J. Becquerel, les spectres du rubis (et des terres rares) sont bien dus à des transitions sans changement de couche électronique, par exemple à des renversements de spin selon l'hypothèse de Saha. Mais il faut tenir compte de la décomposition des niveaux d'énergie par le champ inter-ionique (voir note, p. 9), même pour l'explication des doublets R.

Nous reviendrons sur l'hypothèse de Saha à propos de la luminescence cathodique des terres rares.

IV. **Action de la température et action d'un champ magnétique sur le spectre d'émission.** — Il faut descendre aux très basses températures pour observer un *rétrécissement net des bandes* très diffuses dues aux métaux luminogènes habituels comme le Bi, le Cu, le Mn, le Pb, l'Ag, etc. Dans l'air liquide les bandes des sulfures alcalino-terreux sont toujours très étalées mais à la température de l'hydrogène liquide (— 260°), elles deviennent plus étroites (28).

Le refroidissement provoque habituellement un *déplacement des maxima des bandes* ou plus nettement encore un déplacement du centre de gravité de la bande qui peut, comme nous l'avons vu, présenter plusieurs maxima. Ce déplacement a lieu souvent vers les courtes longueurs d'ondes et son importance est très variable suivant les différentes bandes. Il est parfois très faible et parfois atteint quelques dizaines d'angströms entre la température ordinaire et celle de l'air liquide.

Voici un exemple particulièrement net qui montre l'action de la température sur deux bandes d'émission d'un SrS (Bi).

Avec les luminogènes comme les terres rares et le chrome, qui donnent déjà un spectre de bandes étroites et de lignes à la température ordinaire, les rétrécissements et le déplacement sont bien plus nets; certaines bandes se résolvent en lignes. Nous en avons donné un exemple avec le rubis AL_2O_3

(Cr_2O_3) aux températures de — 190° et de + 18°; à + 300° on ne distingue plus dans le spectre qu'une large bande diffuse.

En exposant les bases théoriques de la luminescence des solutions solides, nous avons vu les raisons à donner à l'étalement des bandes : les niveaux énergétiques ne sont plus nettement définis par suite de la non-quantification des états d'oscillation des atomes dans le groupement luminogène; ces groupements luminogènes sont placés dans des champs inter-ioniques du diluant non identiques, l'électron éloigné du centre par l'excitation participe au mouvement d'agitation thermique. Les causes d'étalement doivent s'atténuer aux basses températures et des déplacements des maxima des bandes doivent aussi en résulter. Toutefois le manque de régularité dans les effets de la température montre combien est grande la complexité des niveaux énergétiques. De plus le déplacement fréquent par abaissement de température, vers les petites longueurs d'ondes, des maxima des bandes (et aussi des lignes) est remarquable.

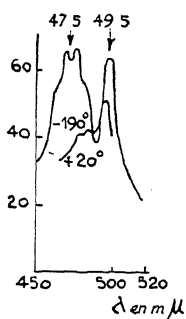



Fig. 5.
Bande de luminescence d'un SrS (Bi) Na.

J. Becquerel rapporte ces déplacements (pour l'émission et pour l'absorption) aux variations avec la température de la distance des ions dans les cristaux. Le champ électrique inter-ionique qui agit sur le centre luminogène dépend de la température et aussi les écarts entre les composantes des niveaux décomposés par ce champ. La variation de la fréquence, entre la température ordinaire et celle de l'air liquide par exemple, mesure en principe les variations d'énergie de deux niveaux; cette différence peut être positive ou négative, de sorte que les raies peuvent se déplacer vers l'une ou l'autre des extrémités du spectre. Le peu de sensibilité à l'influence de la température observé avec les raies des terres rares provient sans doute de ce que les électrons de luminescence appartiennent à la sous-couche incomplète et se trouvent protégés par une couche plus extérieure contre l'influence des ions voisins.

L'action de la température sur l'intensité globale d'une bande est très variable.

En premier lieu, au-dessus d'une certaine température, les complexes phosphorescents peuvent se dissocier pour se reformer par refroidissement. Cette température peut être relativement basse; nous les avons vus en exemple remarquable pour la bande rouge-vert des fluorines qui disparaît si l'on élève la température au-dessus de — 70°, alors que dans la même substance la bande violette peut s'observer jusqu'à plus de 200°. Toutefois il n'est pas probable que l'on doive expliquer ainsi, par une décomposition

du groupement luminogène, la disparition de toutes les bandes, en particulier aux températures de quelques centaines de degrés. J'ai montré (16), (29) qu'il subsiste à ces températures un effet photo-électrique et un effet photo-conductibilité, ce qui paraît bien établir qu'au moins un certain nombre des centres luminogènes existent encore, et s'excitent. On est alors tenté de rapporter la disparition de la luminescence à un mode de retour d'un électron sans émission de lumière. Ce retour sans émission est peut-être lié à l'existence bien établie, à ces températures, d'une forte conductibilité du milieu; certaines molécules du diluant pourraient alors exercer aussi une attraction sur l'électron lors de son retour vers le centre luminogène. Nous reviendrons sur ce mode de rentrée d'électron non accompagné d'émission de lumière à propos de l'action extinctrice bien connue des rayons lumineux de grandes longueurs d'ondes sur les sulfures phosphorescents.

D'autre part, aux basses températures, on observe deux formes pour les courbes donnant l'intensité globale de l'émission d'une bande en fonction de la température, suivant que l'on a affaire à une substance fluorescente ou à une substance phosphorescente. Voici deux courbes caractéristiques que j'ai obtenues avec une fluorine et un ZnS (Cu); excitation par groupe de raies 366 mμ du mercure.

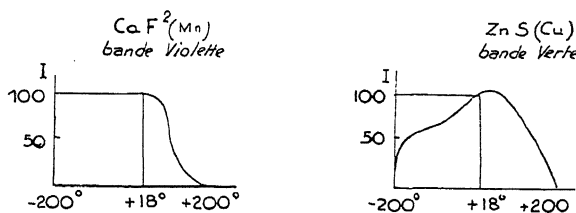



FIG. 6.
Action de la température
sur l'intensité d'une bande d'émission.

Pour la fluorescence de la fluorine on n'observe pas de baisse nette aux basses températures. La baisse de l'intensité du ZnS phosphorescent aux basses températures provient de ce que l'excitation du centre luminogène se produit bien, alors que le retour vers l'état normal n'a pas lieu. On peut en effet exciter le ZnS dans l'air liquide : la luminescence est faible, mais en laissant réchauffer le sulfure en dehors du faisceau excitateur, il prend un vif éclat. Le mécanisme électronique est très clair; les électrons captés par le diluant ne peuvent s'en détacher aux basses températures.

L'action des basses températures sur l'intensité de la luminescence est le meilleur critérium pour différencier la fluorescence de la phosphorescence,

selon les définitions données au début de cette conférence. Cependant il paraît exister des cas intermédiaires où le retour vers l'état normal est presque, mais non rigoureusement spontané, au moins pour certains des centres excités. Par exemple, sur la courbe d'intensité globale d'émission rouge du rubis en fonction de la température (16), on constate une faible mais nette diminution de l'intensité aux basses températures; par ailleurs la durée de la luminosité, qui est de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-3} sec. à la température ordinaire, n'est pas sensiblement plus longue à la température de l'air liquide. Il serait intéressant d'opérer à température plus basse.

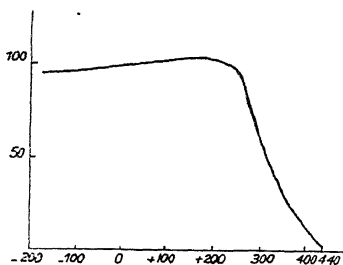



Fig. 7.

En chauffant graduellement une substance donnant plusieurs bandes d'émission, la composition de la lumière émise peut varier d'une manière frappante : les bandes disparaissent à différentes températures et les températures des maxima d'émission ne sont pas non plus les mêmes. Ed. Becquerel avait préparé un échantillon de SrS dont la teinte de luminescence à la température de — 20° était violet sombre, l'éclat intense; à + 20°, bleu-violet; à + 40°, bleu clair; à + 70°, vert; à + 90°, vert-jaune; à + 100°, jaune; à + 200°, orangé, éclat très faible. Après refroidissement on pouvait renouveler l'expérience.

On ne peut évidemment s'attendre à observer *l'action d'un champ magnétique* sur les bandes d'émission très diffuses. Mais cette action pourrait apparaître pour les lignes étroites d'émission des terres rares, dans les fluorines par exemple; on ne constate cependant pas encore ici d'effet Zeeman. Seul le chrome (dans le rubis et l'émeraude) montre l'effet Zeeman. Cet effet est facile à observer aux basses températures; il est identique pour le spectre d'émission et pour le spectre d'absorption. C'est ainsi que H. Dubois et G. Elias (27) ont pu décomposer chacune des lignes du doublet R du rubis en un quadruplet non symétrique.

Un effet de champ électrique Stark ne peut être observé que si le champ électrique est plus fort que le champ inter-ionique. Dans le cas d'un spectre de ligne le champ inter-ionique est probablement sans action importante sur les niveaux énergétiques intéressés. Ioffé, utilisant un champ de 10^{8} volts-cm. (épaisseurs très faibles), a observé un élargissement des lignes de rubis.

Polarisation. — Dans les cristaux anisotropes, il doit y avoir une polarisation liée à la double réfraction. Avec le rubis, cristal bien formé, on a pu facilement observer les 2 spectres ordinaire et extraordinaire (27) : ils sont

identiques. L'ordinaire a une intensité générale plus grande, mais la répartition de l'intensité est la même dans les deux spectres. Par emploi de la lumière excitatrice polarisée, l'intensité relative des deux spectres reste inchangée : il semble nécessaire d'admettre avec P. Pringsheim que dans ce cas l'oscillateur, bien que vibrant suivant une direction déterminée dans le cristal, puisse être excité sans qu'intervienne la direction de vibration de la lumière incidente. Le même fait se retrouve avec la fluorescence des sels d'uranyle, les 2 spectres ordinaire et extraordinaire n'étant d'ailleurs plus identiques. Pour les platinocyanures, l'existence d'un fort pléochroïsme apporte une nouvelle complexité. C'est surtout avec les sels d'uranyle et les platinocyanures que l'on a étudié les questions de polarisation par double réfraction; les résultats obtenus seront exposés dans le deuxième tome *Luminescence.*

Dans le cas de poudres microcristallines comme les sulfures, la lumière provenant de l'ensemble d'un grand nombre de cristaux luminescents n'est pas polarisée.

Dans les corps isotropes bien polis (verre d'urane) il existe une polarisation partielle pour des directions inclinées sur la normale. On rend compte de cette polarisation par application des formules de Fresnel en considérant une réflexion partielle à la sortie du cristal.

R.-W. Wood (30) a montré que l'éclat intrinsèque d'une substance luminescente (crown bien poli) dépend de la direction d'observation : la *loi de Lambert* ne s'applique pas à l'émission de luminescence. Il intervient encore ici la réflexion de la lumière à la sortie, lumière perdue pour l'observation. D'autre part il faut tenir compte de l'épaisseur plus ou moins grande de la couche de matière luminescente.

§ IV. — Régions spectrales d'excitation.

Ce sont en général les radiations violettes et ultra-violettes qui produisent la luminescence, c'est-à-dire des radiations de fréquences relativement grandes.

La *règle* bien connue *de Stokes* a été donnée dans un mémoire intitulé « Changement de réfrangibilité de la lumière », paru en 1852 dans les *Philosophical Transactions.* Elle s'énonce en principe de la manière formule suivante : la fréquence de la lumière excitatrice est supérieure à la fréquence de la lumière émise.

Sous cette forme, cette règle est en désaccord avec certains faits expérimentaux; elle n'en reste cependant pas moins la loi fondamentale des

émissions de photoluminescence. D'après elle le quantum de lumière émise doit être inférieur au quantum d'excitation. C'est bien ce que l'on observe dans la plupart des cas. Le déchet énergétique dans le cas d'une fluorescence pure doit finalement apparaître sous forme de chaleur. Il est très probablement lié (31) à la production d'oscillations atomiques provoquées par les transformations électroniques, transformations qui modifient les forces de liaison des atomes dans la molécule.

Voici, par exemple, un schéma donné par J. et F. Perrin et concernant la fluorescence. Les états fugitifs B, B′ et A sont des états d'oscillations mécaniques des états fondamentaux A_0 et B_0.

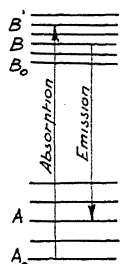



Fig. 8.
États énergétiques d'une molécule fluorescente.

Cette seule considération de pertes d'énergie par oscillations atomiques est-elle une raison suffisante à donner à l'étalement considérable de certaines bandes d'émission, en particulier vers le rouge ? On peut évidemment imaginer des mécanismes électroniques qui rendraient compte d'écarts plus considérables, mais ces mécanismes restent très hypothétiques (voir par exemple p. 88). Par contre il est bien probable, comme nous l'avons vu, que ces larges bandes d'émission sont formées de plusieurs composantes se recouvrant partiellement. Cette complexité dans l'émission donnerait un déplacement important du centre de gravité de la bande dans le sens de la règle de Stokes.

J. et F. Perrin donnent aussi un schéma de la phosphorescence par intervention d'un état métastable β. Une molécule restera dans cet état jusqu'à intervention d'une énergie extérieure, choc ou rayonnement.

Fig. 9.
États énergétiques d'un centre phosphorescent.

Il semble cependant nécessaire, dans de nombreux cas tout au moins, de distinguer la phosphorescence de la fluorescence par l'ionisation du centre luminogène. Dans le cas des phosphorescences, il se produit alors une autre perte d'énergie lors de la fixation de l'électron dans le diluant. Mais les substances à luminescence de longue durée présentent aussi une émission très brève, avec un spectre sensiblement identique. Une fois l'électron de phosphorescence libéré de sa fixation momentanée, on retrouve le même quantum d'émission que pour la fluorescence. Il faut donc admettre ici encore des pertes d'énergie d'une autre origine, oscillations atomiques probablement.

Les exceptions à la règle de Stokes ont été surtout observées avec les

substances organiques fluorescentes. Cependant, pour les sulfures phosphorescents, on a constaté des empiétements des bandes d'absorption et d'émission, mais ces empiétements apparaissent surtout pour la phosphorescence durable (32, 33). Il faut naturellement opérer avec une excitation assez monochromatique : on peut par exemple exciter la phosphorescence violette du CaS (Bi) au moyen de la raie bleue 436 du mercure.

Ces écarts avec la règle de Stokes doivent provenir de l'intervention de l'énergie du mouvement d'agitation thermique agissant par exemple sur l'électron détaché du centre luminogène augmentant l'énergie interne de la molécule excitée dans le cas des solutions organiques fluorescentes. J.-V. Kowalski (34) a montré pour les substances organiques que les écarts s'atténuent aux basses températures; de même d'après R.-W. Wood et F.-L. Mohler (35), les fluorescences antistokes des gaz augmentant quand on élève la température. Dans le cas des phosphorescences durables on n'a pas signalé que les écarts s'atténuent quand on abaisse la température; nous verrons plus loin que dans ce cas il doit intervenir probablement aussi des chocs de seconde espèce provenant de molécules du diluant excitées.

I. **Sulfures alcalino-terreux. Sulfure de zinc.** — En projetant un spectre sur une surface enduite d'un sulfure alcalino-terreux, Lénard (36) a montré qu'il existe pour une même bande d'émission plusieurs *bandes d'excitation établissant une phosphorescence de longue durée.* Lénard distingue ces bandes par les lettres d_1, d_2, d_3; Dauer-prozess. Il distingue en outre une bande d'excitation *m* correspondant à une luminescence brève (Momentan-prozess) et une bande d'excitation *u*, dans la région des plus courtes longueurs d'ondes, correspondant à une persistance intermédiaire (Ultra-violett-prozess). Le spectre d'émission ne dépend sensiblement pas du mode d'excitation *d*, *m* ou *u*.

Dans le tableau ci-après on a reproduit les positions des bandes d'excitation et d'émission de sulfures phosphorescents préparés dans le laboratoire de Lénard.

La largeur des bandes *d* est généralement de l'ordre de 300 A. Elles sont numérotées 1, 2, 3, en partant des grandes longueurs d'ondes. Dans l'ultra-violet aux environs de 250 mμ, on peut observer parfois une bande d_4.

Selon les idées de Lénard, il y aurait des centres *d* à persistance plus ou moins grande suivant qu'ils seraient plus ou moins gros. Les centres *d* les plus persistants comme les plus courts auraient les mêmes régions d'excitation. Il y aurait encore les centres *m*. L'émission *u* ne correspondrait pas à des centres spéciaux, comme on le verra plus loin. Tous

les centres d'une même substance phosphorescente, comme tous les modes d'excitation, donneraient sensiblement le même spectre d'émission.

FIG. 10.
Bandes d'excitation et d'émission de différents sulfures phosphorescents.

Cependant un sulfure excité à refus avec la région d_1 par exemple ne prend pas une luminosité plus grande par une insolation ultérieure au moyen des régions d_2 et d_3 ; les excitations d_1, d_2, d_3 semblent donc correspondre aux mêmes centres.

D'après Lénard, pour un même luminogène (cuivre par exemple), dilué dans les trois différents sulfures alcalino-terreux (sulfure de calcium, de strontium et de baryum), les rapports $\frac{\lambda}{\sqrt{K}}$ des longueurs d'ondes des bandes d'excitation d de même indice aux racines carrées des constantes diélectriques sont égaux. Par exemple :

$$\frac{\lambda\, d_1}{\sqrt{K}} = C_1.$$

Lénard en déduit que la longueur d'onde d'excitation λ_o des centres luminogènes de longues durées (pour l'excitation d_1 par exemple) est constante pour un même métal ; cette longueur d'onde serait la même dans les différents sulfures alcalino-terreux (et dans le vide) $\frac{\lambda}{n = \sqrt{K}} = \lambda_o$. C'est la loi dite des *longueurs d'ondes absolues d'excitation*. Ce travail a été développé à plusieurs reprises par F. Schmidt (37), qui a déterminé les constantes diélectriques de ces sulfures pulvérulents en utilisant des mélanges liquides de mêmes constantes diélectriques : la capacité d'un condensateur ne doit pas

varier par l'introduction du sulfure dans le liquide. La constance du rapport $\frac{\lambda}{\sqrt{K}}$ serait vérifiée dans le cas des sulfures et des oxydes alcalino-terreux phosphorescents.

Schmidt reprend l'interprétation de Lénard concernant les longueurs d'ondes absolues d'excitation dans le vide. Ces longueurs d'ondes, pour différentes bandes successives d'excitation dans une même substance phosphorescente, pourraient être rattachées suivant une formule du type de celle de Balmer [1]. Voici quelques valeurs des $\lambda_0 = \frac{\lambda}{\sqrt{K}}$ d'après Schmidt :

	Oxydes				Sulfures				
	d_4	d_3	d_2	d_1	d_5	d_4	d_3	d_2	d_1
CaBi α...			104	143			77	113	147
SrBi α...			106	142				113	149
BaBi α...			107	140				(112)	144
CaCu α...	80	100	124	148	77	98	121	147	174
SrCu α...		101	124	146	79	99	121	145	
BaCu α...			124			98	121	146	

De plus les centres luminogènes correspondant à certaines bandes d'émission de métaux différents pourraient avoir les mêmes longueurs d'ondes absolues d'excitation. Il en serait par exemple ainsi pour les centres Mn_α, Cu_α, Zn_α, Ni_α, Ag_β, Pb_β, Bi_β, qui admettraient les λ_0 suivants : 78, 99, 141, 146, 174.

Dans ces vues de Lénard et de Schmidt sur l'excitation de la phosphorescence de longue durée, on peut distinguer : 1° l'existence de bandes d'excitation sélective; 2° la constance du rapport $\frac{\lambda}{\sqrt{K}}$; 3° l'interprétation de ce rapport en tant que longueur d'onde absolue d'excitation. Ce dernier point prête très fortement à critique. Tout d'abord, cela suppose que la longueur d'onde joue dans le mécanisme d'émission lumineuse un rôle prépondérant, alors que c'est la fréquence qu'il faut envisager. De plus les

(1) Dans des publications récentes, F. Schmidt, O. Schellenberg et B. Külmer (*Ann. der Phys.*, 1934) cherchent à établir que les bandes d'émission des sulfures et des oxydes (α_1, α_2.... β_1, β_2.... γ_1, γ_2......) appartiennent aux mêmes séries du type Balmer que les bandes d'excitation. Les fréquences observées seraient données par la forme générale $\nu_m = \frac{A}{\sqrt{K}} \cdot \frac{1}{m^2}$, A constante caractéristique pour une même série; le deuxième terme de la formule de Balmer serait $\frac{1}{\infty^2}$.

déterminations directes des indices de réfraction de ces substances que j'ai effectuées ne vérifient pas la relation de Maxwell $K = n^2$, comme le montre le tableau suivant :

Sulfure phosphorescent	K Lénard (valeur moyenne)	K Schmidt (valeur moyenne)	n (4000 A)
Ca S	2,84	2,77	
Sr S	2,91	2,94	2,20 à 2,30
Ba S	3,16	2,92	

Enfin les complexes photosensibles, dans lesquels est engagé un certain métal, diffèrent suivant les sulfures. On ne conçoit guère que ces complexes puissent avoir des excitations sélectives identiques — et cela encore moins pour différents métaux, comme il résulterait des mesures de Schmidt.

L'existence de ces longueurs d'ondes absolues d'excitation ne peut donc être admise. En ce qui concerne la constance du rapport $\frac{\lambda}{\sqrt{K}}$, le fait que les groupements photosensibles sont des assemblages complexes rend toute loi simple assez improbable.

Pour expliquer l'existence des bandes d'excitation *d* découvertes par Lénard, il vaut sans doute mieux faire intervenir l'absorption propre du diluant. B. Walter (38) a en effet montré que les sulfures alcalino-terreux présentent une absorption sélective avec des bandes nettes précisément dans les régions envisagées. La position de ces bandes d'absorption paraît surtout dépendre du milieu. Si l'on rapporte l'existence des bandes d'excitation à ces bandes d'absorption les différents métaux luminogènes devraient donc avoir sensiblement les mêmes bandes d'excitation dans un même diluant. Cette remarque se vérifie convenablement pour CaS, SrS et BaS ainsi que le montrent les chiffres suivants qui sont cependant extraits des travaux de Lénard (bandes α) :

	CaS	SrS	BaS
Absorption maxima (Walter).......	415	430	460
Maximum d'excitation *d* avec Bi....	418	436	463
— — avec Cu....	416	430	441
— — avec Mn....	419	431	—

Les bandes d'excitation *d* sont bien probablement dues à une absorption par les molécules du diluant proches d'un centre luminogène, celui-ci pouvant légèrement influencer l'absorption des molécules du diluant voisines. Je pense que l'*on peut rendre compte de l'établissement d'une phospho-*

rescence de longue durée en envisageant un mécanisme par chocs de seconde espèce (39) : lors de l'absorption d, les molécules du diluant sont amenées dans un état excité. Il y a alors choc de seconde espèce sur un électron antérieurement détaché d'un centre luminogène et plus ou moins libre [1]. Ceci produit un accroissement de l'énergie cinétique de cet électron, accroissement qui lui permet de se soustraire au rappel du centre positif luminogène et de pénétrer dans des champs de force étrangers à ce centre. D'où une plus longue durée de phosphorescence. Cette conception est appuyée par l'existence d'un effet photo-électrique sélectif pour ces sulfures phosphorescents, effet qui sera décrit dans un prochain paragraphe. De plus les absorptions d_1, d_2 et d_3 peuvent bien alors produire la même émission dans un même sulfure.

Rappelons ici qu'*il faut un certain temps* de quelques secondes à quelques minutes par exemple avec une source usuelle *pour exciter à saturation la phosphorescence de longue durée des sulfures.* L'énergie lumineuse emmagasinée dépend en effet du nombre des centres luminogènes existant dans l'état excité. Si la durée moyenne de vie dans l'état excité est brève (fluorescence), le nombre des centres non excités est toujours bien supérieur au nombre des centres excités. Pour une intensité de lumière excitatrice donnée, la mise en équilibre entre le nombre des centres excités et non excités est rapide, l'éclat maximum est aussitôt atteint : si l'intensité de la lumière excitatrice croît, l'intensité de la fluorescence croîtra proportionnellement. Mais si la durée de vie dans l'état excité est longue (phosphorescence), le nombre des centres dans l'état excité croît avec le temps et peut devenir grand par rapport au nombre des centres non excités. La phosphorescence tend vers une saturation, dépendant alors relativement peu de l'intensité de la lumière excitatrice; mais le temps nécessaire à l'établissement de la saturation sera d'autant plus long que l'intensité de la lumière excitatrice sera plus faible. L'expérience est bien en accord avec ce raisonnement.

Excitation ultra-violette u (voir p. 104). — L'excitation *u* envisagée par Lénard décroîtrait rapidement pour les grandes longueurs d'ondes, la fin s'observant généralement entre 300 et 400 mμ. La durée de l'émission correspondante, qui est généralement de l'ordre de quelques secondes, croît au contraire pour les grandes longueurs d'ondes. De même d'ailleurs les émissions correspondant à l'excitation d_3 sont moins durables que celles correspondant aux excitations d_2 et d_1 de plus grandes longueurs d'ondes.

[1] L'influence des chocs de seconde espèce et des transferts d'énergie entre molécules paraît être très grande dans les phénomènes de luminescence, notamment dans le cas de la fluorescence des substances organiques en solutions (J. et F. Perrin).

Lénard donne de l'émission *u* une explication particulière qui sera exposée et discutée à propos de la luminescence cathodique qui serait principalement une émission *u*. Elle serait liée à un détachement d'un électron d'un atome de S, cet électron venant remplacer l'électron détaché du centre luminescent excité. Je crois que ce remplacement ne peut conduire à la même émission spectrale que le retour de l'électron primitif; il doit toujours correspondre à une extinction, les électrons perturbés du S restant soumis à une attraction des atomes de S. La probabilité de ce mécanisme d'extinction serait plus grande aux courtes longueurs d'ondes, les électrons perturbés du S étant alors plus écartés de leurs niveaux de départ. Ceci rendrait compte de la diminution de durée des émissions *d* et *u* pour les courtes longueurs d'ondes.

On reviendra plus longuement, dans un prochain paragraphe, sur le phénomène d'extinction de la luminescence.

Il ne paraît pas indispensable de considérer un mode spécial d'excitation *u*. L'émission est : 1° plus brève que par excitation *d*, ce qui peut s'expliquer par l'absence en excitation *u* de chocs de seconde espèce (v. p. 33); 2° plus durable que l'émission *m* par le violet ou le début de l'ultra-violet, parce que l'ionisation est plus franche par excitation *u*.

Action de la température. — A. Guntz (2) a signalé un net déplacement vers l'ultra-violet des régions d'excitation des ZnS (Cu) et ZnS, CdS (Cu) quand on abaisse la température. Nous avons déjà vu qu'un tel déplacement s'observe habituellement avec les bandes d'émission.

II. **Halogénures alcalins.** — Il s'agit ici de nouveaux composés luminescents constitués par des cristaux d'assez grandes dimensions d'halogénures alcalins renfermant des ions Tl, Pb, Cu, Ag. L'étude de ces composés a été entreprise au laboratoire de R.-W. Pohl par R. Hilsch (40), W. Bünger (41) et W. Flechsig (42), H. Lorentz (43), W.-V. Meyeren (44), etc.

Le meilleur matériel et le KCl avec une addition de TlCl comprise entre 0,05 et 1 molécule %. On opère par exemple sur des cristaux de $10 \times 10 \times 2$ mm³, obtenus par une méthode de fusion et refroidissement [S. Kyropoulos (45)].

L'absorption propre du KCl spécialement purifié commence vers 180 mμ. Le KCl, TlCl a deux bandes d'absorption provoquant la luminescence : l'une présente un maximum à 250 mμ, l'autre à 196 mμ; la forme de la courbe d'absorption devient plus compliquée quand on fait croître la concentration de TlCl. Le spectre d'émission comprend aussi deux bandes : la principale est dans l'ultra-violet (max. 300 mμ, largeur 100 mμ environ); l'autre dans le visible (max. 470 mμ, largeur 200 mμ).

Chacune des deux bandes d'absorption, cependant assez étroites, pourrait exciter les deux bandes d'émission, ce qui est difficile à concilier avec l'hypothèse que chaque bande d'émission doit correspondre à un centre luminogène particulier. Cette hypothèse ne doit pas être prise d'une manière trop absolue et l'on a probablement à considérer avec les halogénures alcalins différents niveaux énergétiques nettement distincts dans un même centre. Pour KCl, $PbCl_2$ on a encore deux bandes d'absorption dont les maxima sont à 273 et 193 mμ. Si l'on change le cation du diluant (K, Na, Rb) on n'observe pas de modification, tandis que par remplacement du Cl par le Br et par l'I on observe un déplacement des maxima d'absorption de quelques dizaines de mμ vers les grandes longueurs d'ondes. Les bandes d'excitation

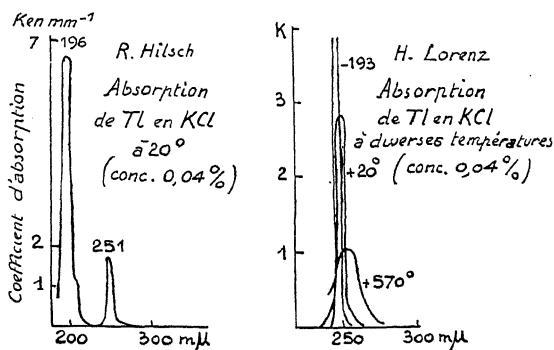



FIG. 11.

de ces composés sont toujours dans les régions de longueur d'onde plus grandes que l'absorption du diluant. Pour les sulfures phosphorescents il y a au contraire chevauchement, ce qui est défavorable à l'étude du rendement quantique, comme d'ailleurs la forme microcristalline des sulfures.

En ce qui concerne les centres luminescents, on est tout d'abord tenté de croire qu'ils sont ici remarquablement simples : TlCl, $PbCl_2$, etc., mais il semble bien qu'il n'en soit pas ainsi. En particulier H. Fromherz et W. Menschik (46) ont étudié l'absorption des complexes d'halogénures de Cu et d'Ag qui se forment en solutions aqueuses très concentrées d'halogénures alcalins; ils ont comparé leurs résultats à ceux obtenus par Smakula (47) sur l'absorption des cristaux d'halogénures alcalins rendus luminescents par addition du $CuCl_2$ et d'AgCl. L'étude de l'absorption en cristal et en solution montre qu'il apparaît de nouvelles bandes d'absorption à côté des bandes normales dues aux halogénures alcalins, à AgCl et à $CuCl_2$; l'existence de ces nouvelles bandes doit sans doute être rapportée à la *formation d'ions*

complexes comme $AgCl_2$, $CuCl^3$, etc. Voici par exemple la bande qui apparaît dans les composés ou les solutions de NaCl + AgCl.

D'après les valeurs des coefficients d'absorption, Fromherz et Menschik, et aussi Pohl, Hilsch, Bredig, pensent que la proportion de métal étranger existant sous la forme de complexe photo-actif doit être très faible, de l'ordre de 1%. Ce fait est très probablement fréquent pour les solutions solides anorganiques photoluminescentes; il en résulte une grande incertitude dans les essais de détermination de la variation du rendement de luminescence avec la concentration.

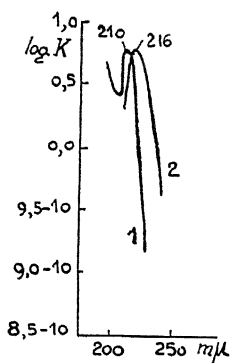



FIG. 12.
Courbes d'absorption : 1° Solution aqueuse concentrée de NaCl + AgCl = 1,4. 10^{-3} mol./litre ; 2° Cristal de NaCl + 0,6 % AgCl.

Action de la température. — Quand la température baisse, les largeurs des bandes d'émission et d'absorption diminuent, et les maximums se déplacent encore de quelque mμ vers les courtes longueurs d'ondes, dans la plupart des cas mais non en règle générale (fig. 13).

III. **Rubis.** — Il y a d'abord à considérer un spectre d'absorption composé de lignes et de bandes étroites que l'on peut classer en 3 groupes : un groupe dans le rouge, un dans le jaune et un dans le bleu. Le cristal de rubis est dichroïque, les lignes d'absorption ayant pour le spectre ordinaire une intensité bien plus grande que pour l'extraordinaire. En plus de cė spectre de lignes, il y a un deuxième spectre d'absorption continu qui débute dans le violet et dont l'intensité s'accroît régulièrement vers l'ultra-violet. Enfin il existe une bande d'absorption d'environ 1.000 A° de largeur dans le vert-jaune, avec un maximum à 5.550 A°; c'est cette bande qui est du reste la cause de l'intense coloration du rubis vu par transparence. Elle est due à la présence du chrome, l'alumine pure étant incolore.

Dans les régions continues d'absorption (dans l'ultra-violet comme dans le vert-jaune), l'absorption produit la fluorescence rouge, et la répartition de l'énergie dans le spectre de fluorescence est indépendante de la longueur d'onde d'excitation. Le spectre de fluorescence rouge apparaît bien comme un groupe unique. D'autre part le spectre d'absorption dans le rouge est dans tous ses détails le renversement du spectre d'émission de la même région (1). Ceci est un fait unique pour le rubis, l'émeraude et certaines spi-

(1) D'après O. Deutschbein, la coïncidence ne sera pas parfaite et il apparaîtrait souvent un décalage dans le sens prévu par la loi de Stokes, en particulier pour les bandes (voir p. 22).

nelles, tous corps à luminogène Cr (il en est pas ainsi pour les sels d'uranyle par exemple, les bandes d'absorption s'intercalant entre les bandes d'émis-

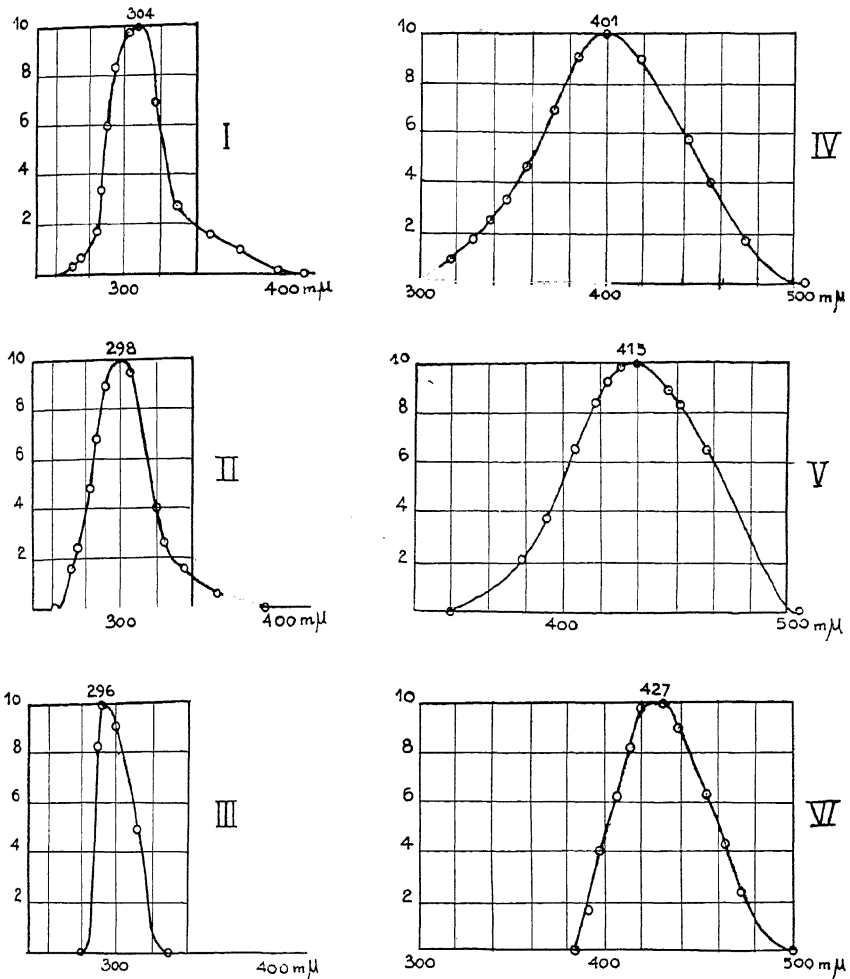



FIG. 13.

Émission des halogénures alcalins (Meyeren) :

I	KCl + 0,05 Tl	+ 150°	IV	KI + 0,03 Tl	+ 150
II	—	+ 20°	V	—	+ 20
III	—	— 183°	VI	—	— 183

Ordonnées : intensités en unités arbitraires.

sion). L'action de la température est aussi la même. C'est ainsi que le tableau donné plus haut relativement au spectre d'émission du rubis convient aussi

pour le spectre d'absorption ordinaire et extraordinaire. C.-E. Mendenhal et R.-W. Wood (48) ont pu vérifier directement que les deux raies rouges principales 6918 et 6923 sont bien des raies de résonance.

Nous avions déjà rencontré avec le KCl, TLCl un autre exemple de possibilité d'excitation par régions nettement distinctes pour une même émission de fluorescence. De même on ne peut exciter l'atome de sodium que par des fréquences définies tant que l'on n'atteint pas la fréquence d'ionisation.

§ V. — Rendement de luminescence. Transferts d'activations. Optimum de luminescence. Énergie lumineuse accumulée.

On doit ici considérer de préférence le *rendement quantique*, c'est-à-dire le rapport du nombre de quanta émis au nombre de quanta absorbés. Le rendement énergétique, rapport de l'énergie de luminescence à l'énergie absorbée pour l'excitation, dépend en effet de la lumière utilisée pour l'excitation. D'après la loi de Stokes, le rendement énergétique est d'ailleurs inférieur au rendement quantique.

La détermination expérimentale d'un rendement est déjà une chose délicate dans le cas d'un gaz ou d'une solution d'une matière fluorescente dans l'eau; elle l'est encore plus avec une substance solide phosphorescente. Pour les sulfures phosphorescents par exemple, la substance est sous forme de microcristaux, ce qui est évidemment très défavorable; de plus le diluant a une absorption propre qui n'est pas négligeable. Une substance qui paraît se prêter relativement bien aux déterminations est le KCl, TlCl [W. Bünger (41)] : cristal unique, régions d'absorption du KCl et du TlCl extérieures aux régions d'excitation et d'émission (v. p. 34). Une difficulté générale pour l'émission de phosphorescence provient de ce qu'il est nécessaire de chauffer la substance pour obtenir l'émission totale de luminescence en un temps suffisamment court pour impressionner la cellule photo-électrique servant aux mesures et pour éviter des erreurs dues à l'isolement de l'électromètre. Cet échauffement ne modifie pas sensiblement l'énergie lumineuse totale émise; il ne doit pas changer la répartition spectrale de l'émission, ce qui se vérifie à peu près dans le cas du KCl, TlCl. Dans ces mesures d'émission, par bandes larges, on doit tenir compte de la courbe de sensibilité de la cellule photo-électrique. On ne peut opérer avec une pile thermo-électrique (comme on le fait pour l'excitation) car l'énergie de luminescence se disperse en tous sens et on ne peut l'utiliser que dans un petit angle solide.

Voici le schéma du dispositif expérimental de Bünger :

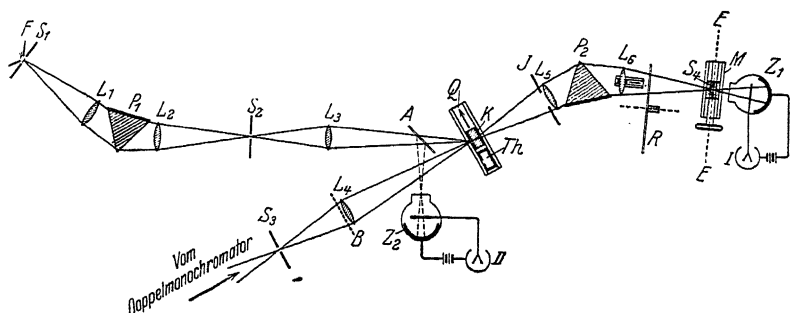



FIG. 14.
Étude du rendement de fluorescence.

La première partie est un double monochromateur qui sert à étalonner la cellule photo-électrique Z_1. Le courant photo-électrique de cette cellule doit être étalonné en énergies relatives. Pour cela le cristal luminescent K peut glisser et être remplacé par la pile thermo-électrique Th. La cellule Z_1 est beaucoup plus sensible que la pile Th. Pour cette raison Th est insolé avec toute l'intensité du monochromateur, tandis qu'on n'emploie qu'une faible fraction de cette intensité pour Z_1 (écran B et secteur tournant R). Le cristal peut être chauffé électriquement, la température étant déterminée par un couple thermo-électrique.

La deuxième partie, de K jusqu'à Z_1, sert à la mesure de la lumière émise par le cristal dans un angle solide déterminé par l'écran J. Le spectre d'émission se forme dans le plan E E. Pour mesurer la répartition de l'énergie, on déplace la fente S_4 dans ce plan.

La troisième partie de l'appareillage, de F à K, sert à produire la lumière excitatrice, qui tombe sur le cristal sous un angle d'incidence de 30° : ainsi la lumière excitatrice ne va pas tomber sur Z_1. Pour la mesure de l'énergie de la lumière excitatrice on utilise la pile Th, en la faisant basculer de 30°. Z_2 est une deuxième cellule photo-électrique servant à mesurer en valeurs relatives les énergies des radiations monochromatiques d'excitation. I électromètre à quadrants. II électromètre monofilaire. P_1 prisme de sel gemme ; tout le reste de l'optique est en quartz.

Rappelons que le KCl, TlCl présente deux bandes d'absorption dont les maxima sont à 250 à 196 mμ, les 2 bandes provoquent toutes deux l'émission qui comprend 2 bandes dont la principale a son maximum à 300 mμ, l'autre dans le visible à 470 mμ. La luminescence est brève (fluo-

rescence ?), mais cependant il apparaît une luminescence durable avec l'excitation 196 mμ.

Les résultats ont été les suivants :

1° Pour la bande d'absorption 250 mμ, le rendement quantique à la température de 50° est compris entre 40 et 80 % pour l'émission de fluorescence (?) ultra-violette. Une partie de l'énergie d'excitation est absorbée pour la production de l'émission visible (mesures non encore achevées). Les résultats ne sont pas parfaitement reproductibles; ils diffèrent sensiblement suivant les échantillons.

2° Pour la bande d'absorption à 196 mμ; mêmes indications. Cependant, pour les fortes concentrations en TlCl une faible partie des quanta absorbés correspondent à une émission durable (de 3,5 à 5,5 %, la plus forte valeur étant atteinte avec la concentration moléculaire 1 %).

On voit que, même dans le cas particulièrement favorable du TlCl, KCl, les conclusions à tirer des mesures sont assez imprécises. Le rendement quantique est ici élevé; cela n'est pas pour surprendre étant donné que l'absorption dans les régions étudiées devrait correspondre à celle du complexe luminogène seulement, d'après les mesures d'absorption. Ce rendement voisin mais cependant nettement inférieur à l'unité, atteint son maximum pour des concentrations de l'ordre de 0,4 molécule % et non pour les plus faibles concentrations; ce dernier point est assez étrange. Peut-être y a-t-il une faible absorption des radiations d'excitation par le KCl.

Lénard et ces collaborateurs Schmieder et Rupp avaient déjà indiqué que pour les sulfures phosphorescents à faibles teneurs en luminogène le rendement quantique rapporté à l'excitation est souvent voisin de l'unité (Ca Bi, Zn Cu, Ca Cu). Mais dans le cas des sulfures il y a, comme nous l'avons vu, des corrections importantes à faire aux déterminations, ce qui donne une imprécision nouvelle aux valeurs. D'autre part, Wiedemann avait autrefois évalué les rendements à quelques unités pour cent; il n'y a pas de contradiction car il s'agissait de rendements bruts.

Rapprochons ces résultats des valeurs de rendement obtenues pour les substances fluorescentes en solution liquide. Dans le cas de la fluorescéine dans l'eau, le rendement énergétique maximum (pour les très faibles concentrations) est égal à 0,80 d'après S.-J. Wawilow (49) et 0,70 d'après S. Szczenionski (50). Les autres substances fluorescentes ont généralement des rendements inférieurs; pour l'érythrosine dans l'eau, le rendement n'est que de quelques unités pour cent. On sait que les rendements pour les substances fluorescentes en solution aqueuse décroissent quand la concentration augmente. On admet avec J. et F. Perrin, S.-S. Wawilow, qu'il existe une certaine probabilité de désactivation sans émission quand, au voisinage

Rendement de la fluorescence en fonction de la concentration et de la longueur d'onde de la lumière excitatrice, à la température de 50° (Substance : KCl, TlCl).

TlCl en mol. %	0,015	0,033	0,11	0,11	0,183	0,194	0,367	0,367*	0,92	0,92	1,83	1,83
Rendement quantique pour λ = 250 m μ..	47	47	46,5	50	45	47,5	76	81,5	47	49	43,5	41,5 %
						Rendement énergétique						
λ d'excitation λ = 257 m μ	—	36,1	36,2	42,5	37	37,6	64	65,5	39,6	40,8	37,8	34,5
250	39	39,2	38,6	41,8	37,5	39,6	63	68	39,1	42,1	36,3	34,5
232	—	—	—	—	—	—	—	—	14,2	—	10,2	13,2
226	—	—	—	—	—	—	—	—	4,8	14	11	20
219	—	—	—	9	—	—	36,5	48,5	25	34	27,8	25,7
214	—	19	20,6	—	—	—	49	50,5	30,3	34	26,4	24
210	—	31,5	32,8	32,8	31	32	49,5	51	30	34,6	25,6	21
206	—	32	31,5	32,5	29,4	32	49,5	47	29,8	33,6	25,2	20,7
203	31,6	33	33	34,5	29,4	32	49,5	—	29	34,1	23,1	19,6
199	33	32	32,8	36	29	29	49,5	—	28,5	31	22,3	18,4
193	30	30,5	31,5	36	29,2	22,6	47	—	25,7	29,6	20,8	18
186	—	24,5	20,6	25	26,2	5,2	32	—	26,4	29	24,4	20,5

* Mesure faite à 150° C.

d'une molécule activée, se trouve une molécule semblable non activée. Cette désactivation sans émission serait due à un transfert d'activation entre les molécules de la substance fluorescente, la désactivation sans émission s'ensuivant par une sorte de choc répulsif. Ces chocs désactivants ne se produiraient que si les molécules luminogènes peuvent s'écarter brusquement : le phénanthrène par exemple est fluorescent à l'état solide mais non à l'état fondu; la fluorescence du nitrate d'urane pur disparaît par fusion [1]. De plus la formation de groupes de molécules associées au sein de la solution paraît être probable (N. Walter, Lewschin), et avoir dans bien des cas une grande importance dans ces modes de désactivation sans émission; la désactivation par répulsion serait immédiate dans ces associations.

Pour ces substances fluorescentes en solutions liquides, le rendement tend vers o quand la concentration augmente. Il a été établi expérimentalement que, pour un faisceau excitateur constant, la décroissance du « pouvoir fluorescent spécifique », *rapporté à l'unité de masse* de substance luminogène, suit sensiblement la loi exponentielle :

$$\Phi = \Phi_o . e^{-Kc} \qquad c, \text{ concentration.}$$

Φ est proportionnel au rendement, pour une substance fluorescente donnée : Φ est proportionnel au nombre de quanta émis et le nombre de quanta absorbés par unité de masse de substance luminogène est supposé constant.

Revenons maintenant au rendement dans le cas des solutions solides anorganiques photoluminescentes. Au commencement de l'excitation il faut tenir compte dans l'évaluation du rendement, en plus de l'énergie restituée par luminescence pendant le temps d'excitation, de l'énergie accumulée qui donnera lieu à une émission postérieure. En opérant dans les premiers instants de l'excitation, on constate que l'énergie qui s'accumule est sensiblement proportionnelle à l'énergie d'excitation. La part quantique correspondant à cette énergie accumulée est alors de 3,5 à 5,5 pour 100 quanta absorbés avec le KCl, TlCl comme nous l'avons vu ci-dessus en exposant les résultats de Bünger. Quand l'équilibre de luminescence est atteint on n'a plus à considérer d'accroissement d'énergie accumulée.

Nous avons vu que, pour les halogénures alcalins et les sulfures alcalinoterreux, les rendements peuvent atteindre des valeurs élevées, se rapprochant du rendement maximum observé avec la fluorescéine. Mais la dépendance de rendement d'avec la concentration est très irrégulière. Il n'apparaît plus de loi de décroissance exponentielle (KCl, TlCl). Le fait que toute l'addition

[1] La fluorescence bleue des liquides « purs » (eau, glycérine, acide sulfurique, huiles, etc.) paraît être due à des traces de composés oxygénés peu stables (S.-J. Warvilow, *Z. Phys.*, **54**, 270, 1929).

luminogène est souvent loin d'être sous la forme du complexe photo-actif rend suspecte toute détermination expérimentale de cette dépendance. Le ZnS, Cu préparé par calcination n'est plus luminescent pour des teneurs en cuivre de quelques millièmes; au contraire le ZnS, Mn est encore luminescent pour des teneurs en impureté luminogène de plusieurs unités %.

On ne peut considérer comme nettement établi que le rendement quantique relatif à l'émission et à l'absorption des centres luminogènes des solutions solides tend vers zéro quand la concentration augmente; l'existence d'optima de luminescence peut cependant être retenue comme un indice favorable à l'existence de la baisse du rendement, comme nous le verrons.

Il doit évidemment se produire ici encore des *transferts d'activation entre les centres luminogènes,* mais le mécanisme qui amènerait la désactivation sans émission paraît plus obscur que dans le cas de substances fluorescentes en solution aqueuse; par suite de la grande rigidité du milieu on conçoit mal, tout au moins pour des grandes distances de transfert d'activation, une désactivation par choc répulsif (choc de seconde espèce entre un centre luminogène excité et un centre normal). Remarquons que, dans une théorie quantique, le transfert d'activation ou la désactivation cinétique doivent se produire sans partage du quantum d'activation.

Les distances intermoléculaires pour lesquelles il apparaît une importante probabilité de transfert d'activation paraissent être de l'ordre de 10^{-6} cm. pour la fluorescéine (concentration d'environ 10^{-3} gr/cm^3 [F. Perrin : d'après des mesures de taux de polarisation (31) et aussi par application de la mécanique ondulatoire au calcul de l'interaction à grande distance entre des molécules identiques (51)]. Dans le cas des sulfures phosphorescents, le curieux phénomène de l'extinction de luminescence par addition de traces de métaux du groupe du fer, paraît indiquer des distances maxima de transfert plus grandes encore [Maurice Curie et J. Saddy (52)]. A la concentration en cobalt de l'ordre de 10^{-6} la luminosité du ZnS est déjà nettement affaiblie, ce phénomène s'explique par des transferts d'activation des centres luminogènes excités aux centres de cobalt; le simple transfert est ici suffisant pour amener l'extinction, les centres de cobalt n'étant que peu ou pas photoluminescents.

Pour la fluorescence des solutions liquides, quand la concentration croît le rendement lumineux décroît, la probabilité de désactivation sans émission croît aussi; la probabilité de désactivation avec émission restant inchangée en tant que phénomène spontané. Ces probabilités pendant un temps *dt* sont simplement proportionnelles au temps et ne dépendent pas du temps écoulé depuis l'excitation. Le calcul montre qu'alors la vie moyenne dans

l'état activé est proportionnelle au rendement lumineux [F. Perrin (31)] et cette proportionnalité se vérifie bien expérimentalement.

Dans le cas de la phosphorescence, il n'en est certainement plus ainsi, même si le rendement baisse quand la concentration croît. En particulier la probabilité de désactivation avec émission pendant un temps dt dépend du temps écoulé depuis la fin de l'excitation; elle dépend aussi de la température et une élévation de plusieurs centaines de degrés après l'excitation diminue beaucoup la durée d'émission sans changer sensiblement la quantité de lumière émise [Lénard CaSBi α].

Optimum de luminescence. — Dans l'étude des phénomènes de luminescence, on observe souvent l'existence d'une concentration en luminogène optima pour l'éclat (Stokes, Lecoq de Boisbaudran, Urbain). J. Perrin (53) a montré que cet optimum résulte pour les substances en solutions liquides de la décroissance du pouvoir fluorescent Φ (rapporté à l'unité de masse) quand la concentration croît.

Admettons que le rendement de luminescence tende vers zéro quand la concentration augmente. Il s'ensuit évidemment que l'intensité de luminescence *rapportée à l'unité de volume* est maxima pour une certaine concentration.

Prenons le cas d'une substance fluorescente en solution aqueuse. Pour un faisceau excitateur constant, nous avons vu que le pouvoir fluorescent spécifique Φ rapporté à l'unité de masse de substance luminogène suit la relation

$$\Phi = \Phi_0 e^{-Kc}.$$

Par unité de volume de la solution le pouvoir fluorescent est

$$\varphi = c\,\Phi.$$

Il passe par un maximum pour $\frac{d\varphi}{dc} = 0$, c'est-à-dire pour la concentration

$$c_m = \frac{1}{K} \qquad \text{[F. Perrin (31)].}$$

Ce sera la concentration d'optimum d'éclat en couche infiniment mince (sinon il faut tenir compte de l'absorption de la lumière incidente et de la lumière émise).

A l'opposé de ce cas théorique de la couche infiniment mince, envisageons avec J. Perrin le cas d'une couche suffisamment épaisse pour absorber complètement la radiation incidente d'intensité J.

A une profondeur h, l'intensité de la lumière excitatrice est Je^{-ah}. Soit b

le coefficient d'absorption de la lumière émise. Le flux de luminescence envoyé dans l'œil par une tranche d'épaisseur dh est proportionnel à

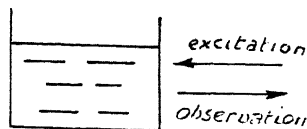
$$\mathrm{J}\, e^{-ah}.\Phi.c.dh.e^{-bh}.$$

Pour une épaisseur H ce flux est

$$\mathrm{J}\,\Phi\, c \int_0^{\mathrm{H}} e^{-(a+b)h}\, dh = \mathrm{J}\,\Phi \frac{c}{a+b}[1 - e^{(a+b)h}]$$

Fig. 15.

et pour $\mathrm{H} = \infty$

$$\mathrm{J}\,\Phi \frac{c}{a+b}.$$

Or, d'après la loi de Beer, a et b sont tous deux proportionnels à c. Donc si la loi de Beer est vérifiée, l'éclat en cuve très profonde est proportionnel à Φ (1).

Ainsi, quand on passe graduellement d'une couche infiniment mince à une couche très épaisse, la concentration de l'optimum d'éclat recule vers les faibles concentrations, ce que J. Perrin a vérifié expérimentalement.

Mais nous avons négligé l'absorption propre du diluant. Considérons toujours le seul cas défini du point de vue pratique, celui d'une couche assez épaisse pour absorber complètement le faisceau excitateur. Les exponentielles d'absorption se présentent alors sous la forme $e^{(p+a)h}$ et $e^{(q+b)h}$, p et q caractérisant l'absorption par le diluant de la lumière excitatrice et de la lumière émise. Finalement, en cuve très profonde, l'éclat est proportionnel à

$$\Phi \frac{c}{a+b+p+q}.$$

En divisant le dénominateur par l'expression $\frac{a+b}{c}$ qui est une constante d'après la loi de Beer, on voit que l'éclat est proportionnel à

$$\Phi \frac{c}{m+c} \qquad \text{où} \qquad m = \frac{p+q}{\frac{a+b}{c}}.$$

Cette expression a été donnée par E. Merritt (64), d'après les vues de J. Perrin. Si l'absorption par le solvant est faible, l'éclat est proportionnel à $\Phi = \Phi_0 e^{-\mathrm{K}c}$, il n'y a pas d'optimum mais une décroissance régulière de l'éclat quand c croît. S'il y a une forte absorption par le solvant, m est grand et

(1) Ceci donne une manière simple de suivre la variation de Φ en fonction de la concentration et d'en déduire $\mathrm{K} = \mathrm{C}_m$, concentration optima d'éclat en couche infiniment mince. Fluorescéine dans l'eau $c_m = 1.10^{-5}$ environ. Sulfate de quinine dans l'eau 15.10^{-5}. Phénanthrène dans C^6H^6 300.10^{-5} (association moléculaire négligeable.

l'éclat varie sensiblement comme $c . \Phi$, c'est-à-dire qu'il est proportionnel à $c . e^{-Kc}$, expression qui avait été vérifiée antérieurement par L. Brüninghaus (65), dans le cas de l'excitation de la luminescence des solides par les rayons cathodiques, pour lesquels l'absorption par le solvant est évidemment considérable ; cette expression admet un maximum défini comme nous l'avons vu par ailleurs.

Plus le solvant est absorbant, plus la concentration de l'optimum tend à avancer vers les fortes concentrations. J.-V. Kowalsky et G. Garnier (66) avaient déjà montré que le CaS à luminogène samarium donne son maximum d'éclat pour la concentration $\frac{1}{3.000}$ en excitation ultra-violette et pour la concentration $\frac{1}{400}$ en excitation cathodique. Mais s'agit-il des mêmes centres luminogènes ?

La variation de l'éclat en $c . e^{-kc}$ a été aussi vérifiée par J. Ewles (67) pour la photoluminescence de CaO, Pb ($0 < c < 10^{-1}$) et de CaO, Bi ($0 < c < 10^{-2}$) ; l'absorption par le solvant doit être cependant ici faible.

Mais il ne faut pas oublier que, dans le cas de la photoluminescence des solutions solides anorganiques, la question est bien plus complexe que pour les substances fluorescentes en solutions liquides. Il est d'abord difficile d'opérer en couche unique suffisamment épaisse et souvent on a affaire à des poudres [1]. La concentration en métal étranger ajouté ne donne pas la concentration en centres luminogènes et ne varie pas proportionnellement ; cette concentration en molécules photo-actives résulte de réactions complexes et il se pourrait même qu'elle décroisse aux fortes concentrations en métal luminogène. Des mesures quantitatives d'absorption pourraient aider à préciser ce point, sans conduire d'ailleurs à une grande certitude. Les coefficients des exponentielles d'absorption se compliquent encore de termes dus à l'absorption par les molécules du luminogène qui ne sont pas sous forme photo-active, termes qui ne seront pas toujours proportionnels à la concentration ; ces termes seront très importants dans le cas par exemple du ZnS (Cu) aux fortes concentrations, le sulfure de cuivre étant très absorbant.

D'autre part la lumière émise par luminescence n'est pas proportionnelle à l'intensité de la lumière excitatrice (loi de Knoblauch) : comme nous l'avons vu, par suite de la longue durée de vie dans l'état excité (phosphorescence), le nombre total des centres dans l'état excité peut devenir grand par rapport

[1] A. Guntz (2) a longuement insisté sur les *difficultés présentées par les comparaisons d'éclat surfacique des poudres luminescentes*, et sur l'interprétation des résultats ainsi obtenus, difficultés qui semblent avoir été trop souvent négligées.

au nombre total des centres; or, pour que la loi de Knoblauch soit vérifiée quand on fait croître l'intensité de la lumière incidente, il est essentiel que le nombre des centres non encore excités soit toujours bien supérieur au nombre des centres déjà excités.

Si l'on étudie la variation d'éclat en fonction de la concentration, il serait imprudent d'en tirer des conclusions nettes sur la variation du rendement quantique relatif à l'émission et à l'absorption des centres luminogènes en fonction de leur concentration. L'existence d'optima de concentration pourrait même résulter des faits indiqués ci-dessus. Cependant, par analogie avec ce qui se passe en solution liquide, il paraît plus normal de rapporter ces optima à une baisse possible du rendement, bien que les désactivations sans émission par chocs répulsifs ne semblent pas devoir se produire en milieu solide très rigide et que de plus il existe des cas de fluorescence de sels solides purs.

A titre de renseignement, on a reproduit ci-contre la variation de la luminescence en fonction de la concentration à divers instants après l'exci-

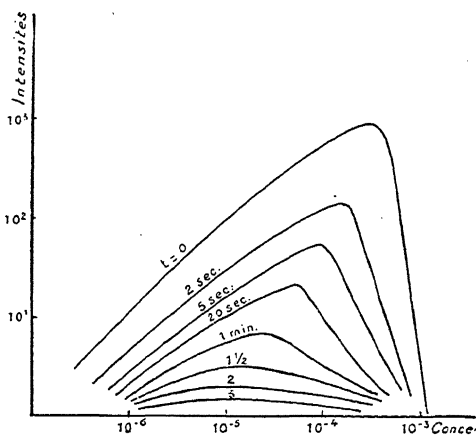



FIG. 16.

tation [schéma donné par A. Guntz (2)]. Les observations portent sur la bande α du ZnS (Cu) préparé par calcination vers 1.100° avec fondant.

On voit que les concentrations optima dépendent du temps au bout duquel on observe la luminescence. D'après les positions des maxima d'intensité, les faibles concentrations paraissent relativement favorables à l'établissement d'une luminescence de longue durée [P. Lénard]; cependant, aux concentrations supérieures à $0{,}5 . 10^{-3}$, la luminescence de courte durée semble disparaître plus rapidement que celle de longue durée; en même temps le

ZnS prend une coloration grise. Nous verrons dans la suite que les mesures d'effet photo-électrique paraissent indiquer que les concentrations élevées s'opposent à l'ionisation des centres luminogènes.

Signalons encore que dans l'ensemble la concentration optima en Cu du ZnS (Cu) paraît diminuer quand la température de calcination augmente, l'élévation de température favorisant sans doute la production des complexes photosensibles. Voici des résultats donnés par R. Coustal (10 *bis*) :

Température de calcination	Concentration optima
800°	10^{-4}
1200°	$0{,}7.10^{-4}$
1400°	$0{,}3.10^{-4}$
2000°	10^{-5}

Pour la phosphorescence durable du CaS, Bi préparé avec fondant vers 900°, la concentration optima est d'environ $2{,}5.10^{-4}$. Pour le CaS, Cu 7.10^{-4} et pour le CaO, Bi 3.10^{-4}. Pour le ZnS, Mn la concentration optima est supérieure (10^{-3} ?), mais surtout, comme nous l'avons déjà fait observer, on peut ajouter un pourcentage de Mn de plusieurs unités sans supprimer complètement la phosphorescence; la quantité de Mn sous forme photo-active doit n'être qu'une faible fraction du Mn ajouté et le sulfure de Mn est au total assez peu absorbant. Le spectre d'absorption du ZnS, Mn comprend d'ailleurs de nombreuses bandes [R. Tomaschek (1), p. 388].

J'ai eu l'occasion d'examiner la luminescence sous l'action des rayons ultra-violets de rubis artificiels dont la teneur en Cr variait entre 0,1 et 10 % : tous ces échantillons étaient luminescents, l'éclat optimum correspondant à la concentration de 0,5 %.

Énergie lumineuse accumulée. — E. Becquerel puis P. Lénard ont attiré l'attention sur l'importance de l'énergie lumineuse accumulée, c'est-à-dire sur l'intégrale $\int I\,dt$ de l'intensité de luminescence étendue à toute sa durée, après la fin de l'excitation.

P. Lénard et W. Hausser (1) désignent cette quantité par le nom de Lichtsumme (*somme de lumière*) et l'ont mesurée en employant une cellule photo-électrique, dès 1912. Ils ont fermement établi que, pendant l'excitation, l'énergie lumineuse accumulée tend vers une limite. Cette limite varie avec l'intensité de la lumière excitatrice mais sans dépasser une certaine valeur maxima. Les chiffres suivants se rapportent à un CaS (Bi), excité par un arc en fer; on faisait varier la distance à l'arc. Les mesures commençaient 10 secondes après la fin de l'excitation; température ordinaire.

Distance à l'arc (cms)	Intensité d'excitation (valeurs relatives)	Durée de l'excitation en secondes 1	5	10	20	40	60	300
		Somme de lumière (en divisions d'échelle)						
50	1						38	43
27	3,6					41		
9	31	31	41	43	45	45		
4,5	124	38	48	48		48		
3	280			48				

Il est intéressant de chercher à évaluer en valeur absolue l'énergie lumineuse accumulée par atome de métal luminogène, lors de cette excitation à saturation. Il faudra opérer sur des sulfures à très faibles teneurs en luminogène, pour lesquels il y a proportionnalité entre la somme de lumière et la teneur en luminogène. Lénard et Hausser ont opéré sur l'émission d'un CaS (Bi) et d'un CaS (Cu) ainsi que sur l'émission d'un SrS (Ag). Voici l'essentiel de leur mode opératoire :

1° *Mesures d'énergie.* — On étalonnait la cellule photo-électrique avec une source de lumière auxiliaire ayant une répartition d'énergie en longueurs d'ondes aussi proche que possible de celle de la bande de luminescence du corps étudié. Cette source auxiliaire était constituée par un filament de lampe Nerst employé avec plusieurs solutions-filtres convenables. L'énergie émise par cette source était évaluée en valeur absolue à l'aide d'une pile thermo-électrique par comparaison avec l'énergie émise par une lampe étalon Hefner.

La cellule photo-électrique permettait alors de calculer en valeur absolue l'énergie lumineuse accumulée par un poids donné de sulfure luminescent. On opérait en couche suffisamment mince pour avoir une absorption négligeable (épaisseur de l'ordre de 10^{-2} mm.).

2° *Détermination de la quantité de métal luminogène en expérience.* — C'est là le point le plus imprécis. Il y a de fortes pertes de luminogène lors de la préparation du sulfure. Il y a aussi une forte réduction de la luminescence par broyage du sulfure et ce broyage est nécessaire pour faire le dépôt en couleur mince. Lénard et Hausser pensent que leurs meilleures déterminations sont celles relatives à un CaS (Bi α) à une concentration en Bi d'environ 2×10^{-6} seulement. Ils ont trouvé qu'alors l'énergie accumulée à saturation par atome de Bi correspond environ à 4 quanta de la fréquence moyenne d'émission. Pour un CaS (Cu α) 2 quanta, ainsi que pour un SrS (Ag β).

A. Guntz (2) a fait des déterminations analogues sur les composés du type ZnS (Cu) et ZnS, CdS (Cu) ; il estime que pour ces sulfures l'énergie à saturation correspond à un ou deux quanta par atome de cuivre, pour de très faibles concentrations en Cu.

Toutes ces déterminations ne doivent être retenues que comme un simple ordre de grandeur, étant donné l'importance des corrections et des causes d'erreurs. On voit que, pour les sulfures à très faibles teneurs en métal luminogène, la majeure partie du luminogène paraît bien être engagée dans une combinaison photo-active; de plus l'excitation à saturation correspond bien à un état dans lequel presque tous les centres photosensibles sont activés. L'émission de plusieurs quanta, par un même centre et pour une même bande d'émission, est plus difficile à admettre ici.

§ VI. — **Déclin de la phosphorescence.**

Dans la théorie quantique de la *fluorescence*, la molécule, primitivement dans l'état normal, est amenée dans un état activé par absorption d'un quantum du rayonnement excitateur; elle retourne spontanément après un temps très court à l'état normal, en libérant le quantum de fluorescence. On peut donc envisager une vie moyenne dans l'état activé.

Considérons un grand nombre de molécules activées N_0 et supprimons l'excitation. Après un temps t, il restera N molécules dans l'état activé. La probabilité de désactivation d'une molécule pendant un temps dt est ici simplement proportionnelle au temps. Nous pouvons donc écrire :

$$-dN = KN\,dt$$

d'où

$$N = N_0 e^{-\frac{t}{\mathcal{T}}} \qquad \text{avec} \qquad \mathcal{T} = \frac{1}{K} \tag{1}$$

$\mathcal{T}$ représente comme on le sait la vie moyenne, c'est-à-dire le quotient de la somme des durées de vies d'un grand nombre des molécules dans l'état activé par le nombre de ces molécules. En effet, si $\mathcal{T}$ est cette vie moyenne, $N_0\mathcal{T}$ est le temps total vécu par ces atomes dans l'état excité et ce temps est égal à l'intégrale

$$\int_0^{\infty} N\,dt = \int_0^{\infty} N_0 e^{-Kt}\,dt$$

somme des temps vécus par tous les atomes avant leur désactivation. On a donc :

$$\mathcal{T} = \int_0^{\infty} e^{-Kt}\,dt = \frac{1}{K}.$$

L'émission de fluorescence étant un phénomène spontané, indépendant des autres modes de désactivation s'ils existent, on a donc, d'après (1) :

$$I = I_0 e^{-\frac{t}{\mathcal{T}}}.$$

Cette loi de variation de l'intensité peut d'ailleurs se retrouver dans la théorie électromagnétique en considérant les amortissements des oscillateurs excités [voir, par exemple, F. Perrin (31)].

Les travaux expérimentaux sont en bon accord avec cette loi de variation. On a commencé par évaluer approximativement les durées totales d'émission, mais maintenant on sait évaluer les vies moyennes par différentes méthodes et les valeurs obtenues concordent d'une manière satisfaisante (méthode par étude des polarisations, mesure directe des temps par la méthode d'Abraham-Lemoine utilisant le phénomène de Kerr). Pour la fluorescence des gaz et aussi pour celle des solutions, on trouve généralement des valeurs de $\mathcal{T}$ qui sont de l'ordre de 10^{-8} seconde. Cependant on a observé des valeurs plus élevées, en particulier pour la raie de résonance 2537 du mercure ($\mathcal{T} = 10^{-4}$ sec. environ) et du Zn ($\mathcal{T} = 10^{-4}$ sec.); de même pour les solutions on a trouvé 25.10^{-8} sec. pour l'anthracène, 10^{-4} sec. environ pour les sels d'uranyle à l'état solide ou dissous. Dans ces derniers cas, on considère qu'il s'agit d'états métastables avec une probabilité très faible mais non nulle de retour spontané. Même dans ces cas exceptionnels, la durée d'émission n'est toujours que d'une courte fraction de seconde.

Pour les *phosphorescences*, on pourrait considérer que les états excités sont des états métastables purs, c'est-à-dire pour lesquels tout retour spontané vers l'état normal est impossible. Cette notion d'état métastable, bien qu'en accord avec les règles spectroscopiques de sélection, manque un peu de netteté. De plus il semble bien établi que les phosphorescences sont liées à des phénomènes d'ionisation, les électrons écartés des centres luminogènes restant momentanément fixés dans les champs de force inter-ioniques du diluant. Il y a là quelque chose de plus que l'idée qu'on se fait habituellement d'un état métastable, dans lequel n'intervient pas de champ de force extérieur au centre luminogène.

Le retour spontané étant impossible, il est nécessaire qu'il intervienne un apport extérieur d'énergie, choc ou rayonnement. Ainsi les causes de retour vers l'état normal sont plus complexes pour la phosphorescence que pour la fluorescence. La probabilité de retour croîtra avec la température. Elle dépendra aussi du temps écoulé depuis la fin de l'excitation, soit que l'on envisage l'existence d'une grande diversité des centres luminogènes [Lénard], soit que l'on admette simplement que les électrons écartés des

centres luminogènes par l'excitation se trouvent fixés dans les champs interioniques du diluant dans des conditions non identiques [Maurice Curie]. Ainsi donc, comme Lénard l'a fait remarquer en premier lieu, il ne faut pas s'attendre à observer des lois de décroissance de l'intensité de luminescence en fonction du temps de formes simples et cependant suffisamment précises et générales. Il ne saurait en particulier y avoir de correspondance étroite $I = f(N)$ entre l'intensité de luminescence et le nombre de centres excités; il faut n'accueillir qu'avec réserve toute tentative d'explication basée sur une telle correspondance pour des lois de décroissance établies expérimentalement. D'ailleurs les difficultés apparaissent d'une manière frappante dans le fait qu'à une même intensité initiale de luminescence et pour une même température peuvent cependant correspondre des courbes de décroissance différentes : on insole sous un faible rayonnement ultra-violet la moitié d'un écran de ZnS, en prolongeant l'excitation pendant longtemps; puis on insole très brièvement l'autre moitié de l'écran avec un fort rayonnement ultra-violet, de manière à atteindre sensiblement le même éclat de luminescence; supprimant alors les excitations ultra-violettes, on constate que la phosphorescence de la première moitié de l'écran est bien plus persistante que celle de l'autre moitié [A. Guntz (2)].

Alors que pour les fluorescences les durées d'émission sont le plus souvent de l'ordre de 10^{-8} sec., pouvant s'élever cependant jusqu'à 10^{-4} sec., pour certaines substances phosphorescentes comme le CaS (Bi) et le ZnS (Cu), on peut observer une émission pendant plusieurs jours (1 jour $= 10^{+5}$ sec. environ). De plus, au bout de ces quelques jours, on peut obtenir à nouveau une émission visible momentanée en chauffant le sulfure; cette thermoluminescence montre qu'il restait encore de l'énergie accumulée.

On a reproduit ci-dessous des courbes, dues à Lénard, donnant l'intensité

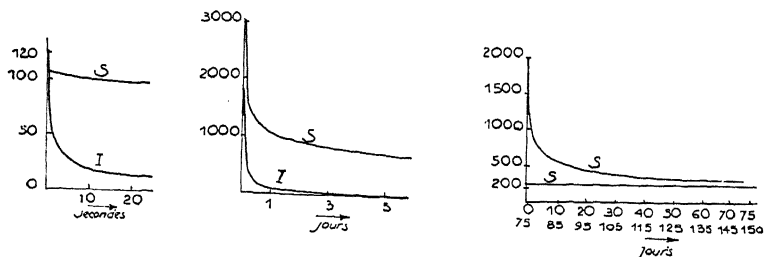



FIG. 17.
Déclin de la phosphorescence d'un CaS (Bi), d'après Lénard.

de luminescence I ou la « somme de lumière » S en fonction du temps pour un CaS (Bi) très persistant. (S et I en unités arbitraires.)

Voici d'autre part un tableau donnant d'après Guntz (2) les intensités de luminescence en millionièmes de bougie par cm² pour un ZnS (Cu) et un CaS (Bi) excités à saturation.

Temps	ZnS (Cu)	CaS (Bi)
0	5418	343
2 secondes	1262	104
5 —	515	47
10 —	225	25,4
30 —	57	8,5
1 minute	36	6
10 —	3,5	0,77
30 —	0,85	0,25
1 heure	0,35	0,11
2 —	0,14	0,055
5 —	0,04	0,02

On voit qu'au bout de plusieurs heures l'intensité décroît relativement lentement, mais alors sa valeur est très faible par rapport à la valeur initiale, ce qui limite beaucoup l'utilisation de ces produits comme « accumulateurs de lumière ». La luminosité reste cependant visible toute la nuit, mais seulement dans un endroit très obscur.

Les éclats de phosphorescence de ces sulfures ZnS (Cu), ZnCdS (Cu) et CaS (Bi) sont remarquables. Pratiquement, pour un grand nombre des autres sulfures phosphorescents et des oxydes alcalino-terreux, pour les halogénures alcalins, etc., les phosphorescences ne s'observent plus, à la température ordinaire, après quelques minutes. Pour d'autres solutions solides anorganiques, la phosphorescence est encore plus brève. Pour le rubis la durée de luminescence est de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-3} sec.; mais nous avons vu (p. 26) que l'on est plutôt en présence d'un cas de fluorescence, le retour des centres excités vers l'état normal étant sensiblement spontané.

De nombreux expérimentateurs ont suivi le déclin de la phosphorescence avec le temps et ont cherché à donner des formules, le plus souvent empiriques, pour traduire leurs résultats.

Pour les *substances anorganiques solides à persistance lumineuse très courte*, il n'existe guère à ma connaissance que les anciennes déterminations d'Ed. Becquerel. Ce physicien opérait avec son phosphoroscope mécanique [1] et il trouva que les déclins de ces luminescences de courtes durées se font approximativement suivant une loi exponentielle $I = I_0 e^{-kt}$.

[1] On a décrit un grand nombre de photomètres-phosphoroscopes, parfois réinventés à plusieurs années de distance.

Substance	K en sec^{-1}
Verre crown	140
Spinelle	30
Chaux crist. (impure)	16
Nitrate d'uranyle	1.300

Cette loi a été vérifiée d'une manière précise pour la fluorescence des sels d'uranyle (1) [S.-L. Wawilow et W.-L. Lewschin, F. Perrin et R. Delorme], mais il est fort douteux qu'elle convienne avec rigueur pour la chaux impure, d'après ce que l'on observe pour les sulfures et les oxydes alcalino-terreux à plus longues durées de phosphorescence. Pour les autres solutions solides à courte persistance d'émission, comme le verre, les spinelles, le rubis, etc., il serait intéressant de reprendre les essais d'Ed. Becquerel et de déterminer si l'on est en présence de cas de fluorescences pures à vies moyennes encore plus longues que pour les sels d'uranyle (en particulier par l'étude de l'action des basses températures sur l'intensité, la durée d'émission et le rendement lumineux (voir p. 44). Actuellement on ne peut donner d'exemple certain d'existence d'une solution solide anorganique à fluorescence pure, le cas du verre d'urane étant mis à part.

C'est surtout le *déclin des phosphorescences de longues durées* qui a été étudié expérimentalement. On trouve sur cette question, depuis les travaux d'Ed. Becquerel, de très nombreuses publications.

Les mesures sont habituellement faites avec des photomètres. La source de comparaison est constituée par une petite ampoule électrique placée derrière un écran translucide de teinte convenable; on peut encore utiliser une plage recouverte avec de la substance luminescente étudiée et excitée d'une manière continue. La plage dont on veut suivre les variations d'intensité est d'abord insolée très fortement et longuement au moyen d'un arc au fer ou au mercure par exemple. Les déterminations ne prennent une certaine précision qu'au bout de quelques dizaines de secondes après la fin de l'excitation, par suite de la rapidité de variation de l'intensité dans les premiers instants et aussi à cause de l'évaluation des temps. On a le plus souvent opéré à la température ordinaire.

Le dispositif à cellule photo-électrique, qu'ont pu employer certains physiciens, est certainement préférable au photomètre; les déterminations photométriques pour une source à éclat décroissant sont particulièrement malaisées. La cellule photo-électrique doit être appropriée à la région spec-

(1) Pour les sels d'uranyle, la durée d'émission croît cependant un peu aux basses températures ($T = 6.10^{-4}$ à 20° et 8.10^{-4} à — 180°), mais il n'y a jamais thermoluminescence. De plus, l'augmentation de durée s'accompagne d'une augmentation de rendement lumineux (voir p. 44). Il s'agit donc bien d'un retour spontané vers l'état normal, d'une fluorescence.

trale d'émission; celle au potassium convient bien pour le CaS (Bi) à phosphorescence violette très durable étudiée par Lénard. La cellule est placée derrière un obturateur photographique; elle est reliée à un électromètre monofilaire ou à quadrants. On forme le quotient de la déviation de l'électromètre par le temps d'action sur la cellule, ce qui donne l'intensité de luminescence pour l'instant moyen. On peut aussi, par des expériences successives, évaluer la somme de lumière S (voir p. 48) qui subsiste à différents moments après l'excitation et de la courbe $S = f(t)$, déduire la courbe $I = -\frac{ds}{dt}$.

Nous avons vu ci-dessus les courbes de variation de l'intensité et de la somme de la lumière en fonction du temps obtenues à la température ordinaire par Lénard pour un CaS (Bi) à phosphorescence très persistante excité à saturation. Plus récemment son collaborateur Kuppenheim a fait sur CaS (Bi) de nouvelles déterminations qui confirment les résultats de Lénard en ce sens que l'on est conduit à rechercher une formule représentative à termes multiples, somme par exemple d'un grand nombre d'exponentielles dont les coefficients dépendent évidemment de la température et aussi du temps d'excitation, de la concentration en Bi, etc.

Comme type de formule assez simple reproduisant en gros les résultats, les expérimentateurs emploient souvent une forme dérivée de la forme

$$I = \frac{1}{(a+bt)^2}, \qquad \text{c'est-à-dire} \qquad \frac{1}{\sqrt{I}} = a + bt$$

proposée en premier lieu par Ed. Becquerel puis par H. Becquerel (54), qui en a donné une interprétation s'appuyant sur l'étude de l'amortissement des oscillations lumineuses en supposant un frottement proportionnel à la vitesse. Cette formule se retrouve encore en considérant une relation bimoléculaire ou une recombinaison d'ions des deux signes. Soit n le nombre d'ions d'un certain signe existant à l'époque t, on a :

$$dn = -\alpha n^2 dt \qquad \text{d'où} \qquad \frac{1}{n} = \frac{1}{n_0} + \alpha t.$$

D'autre part

$$I = -K \frac{dn}{dt}.$$

Donc

$$I = \frac{K\alpha}{\left(\frac{1}{n_0} + \alpha t\right)^2}$$

qui est du type envisagé

$$I = \frac{1}{(a+bt)^2}.$$

Cette formule a d'abord paru assez satisfaisante, mais on a reconnu, en suivant le déclin de la phosphorescence dès les premiers instants et pendant un temps assez long, que la courbe $\frac{1}{\sqrt{I}}$ n'est pas en général une droite, ni même composée d'une série de segments rectilignes [E.-L. Nichols et E. Merritt (55); E. Ives et M. Lukiesh (56)].

Ed. Becquerel a encore proposé un type plus général de formule empirique :

$$I^m (t + a) = b$$

m étant fonction de la température pour une même substance. Si l'on fait $m = \frac{1}{2}$ on retrouve le type de formule précédent. La formule $I.t = K$ en est aussi un cas particulier.

Ce type a été souvent employé. C'est ainsi que, parmi les déterminations récentes, pour un ZnS (Cu) à phosphorescence très persistante, A. Guntz (2) obtient une représentation satisfaisante des résultats relatifs à la température de 10° C. par les formules

$$I^{0,754} (t + 1) = 653,6$$

pour $t < 31,5$ secondes et ensuite

$$I^{0,754} (t + 50) = 1647,5.$$

De même pour un CaS (Bi) la formule

$$I^{0,92} (t + 1) = 31,6$$

convient entre le 0 et 28 secondes; ensuite la formule

$$I^{0,92} (t + 40) = 817.$$

Cet auteur donne d'autres exemples pour des Zn, CdS (Cu). Pour une même substance, le même exposant de I paraît convenir aux deux modes successifs; cet exposant exprimerait la plus ou moins grande persistance du produit.

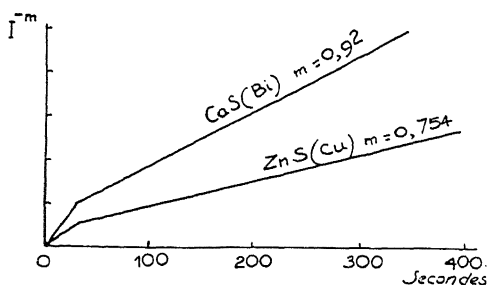



FIG. 18.
Déclin de la phosphorescence d'un ZnS (Cu) et d'un CaS (Bi), d'après A. Guntz.

R. Coustal (10), pour son ZnS phosphorescent, très persistant aussi, obtenu par autoréaction du Zn et du S (voir p. 6), emploie le même type de formule sous la forme

$$I . t^n = K$$

pour laquelle il donne $n = 0{,}43$ à la température de $-190°$. $n = 1$ à $15°$ et $n = 2{,}2$ à $105°$.

Pour l'halogénure alcalin KCl à luminogène TlCl, W. Bünger et W. Fechsig (57) reviennent à la forme exponentielle pour le déclin de la phosphorescence. Ils trouvent que souvent la variation de la somme de lumière est très sensiblement donnée par l'expression

$$S = a e^{-\alpha t} + b$$

dont l'interprétation n'est d'ailleurs pas simple. Ces expérimentateurs employaient la méthode photo-électrique; les mesures portent sur un intervalle de temps d'environ 3 minutes. Le logarithme de α serait une fonction linéaire de l'inverse de la température. Ils ont d'ailleurs constaté que pour certains cristaux de la même substance cette loi de variation ne convenait plus.

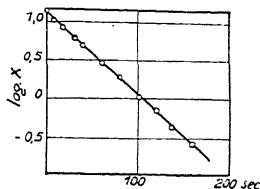
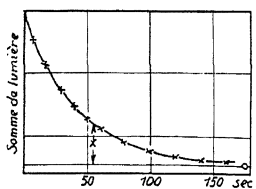



FIG. 19.
Déclin de la phosphorescence d'un KCl (TlCl).

Plusieurs autres types de formules ont été proposés, suivant les substances et leurs modes de préparation. Il semble résulter des différents travaux qu'aucune de ces formules ne puisse être à la fois assez générale et garder une précision suffisante.

§ VII. — **Effet photo-électrique extérieur. Conductibilité photo-électrique.**

Effet photo-électrique extérieur. — En examinant de nombreuses substances solides non métalliques, Elster et Geitel (58) trouvèrent que, parmi celles qui donnaient en lumière solaire un effet photo-électrique relativement intense, on rencontrait principalement des substances luminescentes comme les sulfures phosphorescents et certaines fluorines. Elster et Geitel pensent que si la liaison entre les deux phénomènes est parfois difficile à établir, cela tient au fait que certaines de ces substances luminescentes sont des isolants

remarquables : dès le début de l'effet photo-électrique, des charges positives tendent à s'accumuler à la surface de la substance, charges qui s'opposent à la persistance de l'effet.

Les expériences sur l'effet photo-électrique présenté par les sulfures phosphorescents furent reprises par P. Lénard et Sem Seeland (59) sur les sulfures alcalino-terreux de P. Lénard et V. Klatt. Lénard et Seeland utilisèrent un premier dispositif rationnel d'évaluation de l'effet photo-électrique dans le vide pour ces substances et montrèrent, à l'aide d'écrans appropriés, que les régions d'établissement de la phosphorescence durable étaient celles d'effet photo-électrique maximum. Ce sont les sulfures les plus phosphorescents qui sont le plus fortement photo-électriques. Parmi 4 échantillons de sulfure de calcium préparés avec les mêmes produits, 1 CaS pur, 2 CaS avec fondant, 3 CaS avec Bi sans fondant, 4 CaS avec Bi et fondant, ce dernier échantillon fut de beaucoup le plus phosphorescent et le plus fortement photo-électrique, l'effet étant alors comparable à celui du magnésium fraîchement gratté.

Dans ce même mémoire est donnée, s'appuyant sur ces faits, la première théorie électronique de la phosphorescence; elle est, comme nous l'avons vu (p. 8), basée sur l'ionisation des centres luminogènes avec « polarisation des centres », c'est-à-dire fixation momentanée de l'électron détaché d'un élément du centre par l'excitation dans un atome électronégatif voisin (S). On est conduit à cette idée de polarisation par le grand pouvoir isolant de ces sulfures.

Lénard et Seeland notent aussi la grande influence de l'état de la surface sur l'effet photo-électrique. D'après eux, si les SrS et les BaS phosphorescents donnent un effet moins intense que les CaS phosphorescents, cela tient à leur activité chimique bien plus grande, l'état des sulfures étant rapidement modifié.

La question de la répartition spectrale de l'effet photo-électrique et de sa liaison avec l'établissement de la phosphorescence est des plus importantes pour le développement de la théorie : il s'agit d'établir avec certitude s'il y a ionisation du centre luminogène pendant l'excitation de phosphorescence. Cette question a été reprise par K. Göggel (60) et dernièrement par H. Göthel (61) qui employaient des couches extrêmement minces de sulfure à cause de leur mauvaise conductibilité. Les couches sont préparées par dépôt d'une suspension dans le benzol de sulfures en poudres très fines. L'épaisseur des couches utilisées par Göthel sont particulièrement faibles, de l'ordre de quelques millièmes de millimètre; il arrive ainsi à obtenir un effet photo-électrique qui ne tend plus à décroître pendant l'excitation.

Göggel a opéré sur un CaS (Bi) et sur un SrS (Bi) et obtenu les courbes

reproduites ici. Sur ces figures sont indiquées les positions des maxima d_1 et d_2 d'établissement des phosphorescences de longues durées pour ces mêmes échantillons de sulfures (bandes α). Rappelons ici que Lénard, qui a établi l'existence des bandes d'excitation *d* correspondant à des phosphorescences de longues durées (dauerprozess), distingue en outre une large bande d'excitation *m* correspondant à une luminescence brève (momentan prozess), et une bande d'excitation *u* dans la région des plus courtes longueurs d'ondes correspondant à une persistance intermédiaire (ultra-violett prozess) (voir le tableau p. 30).

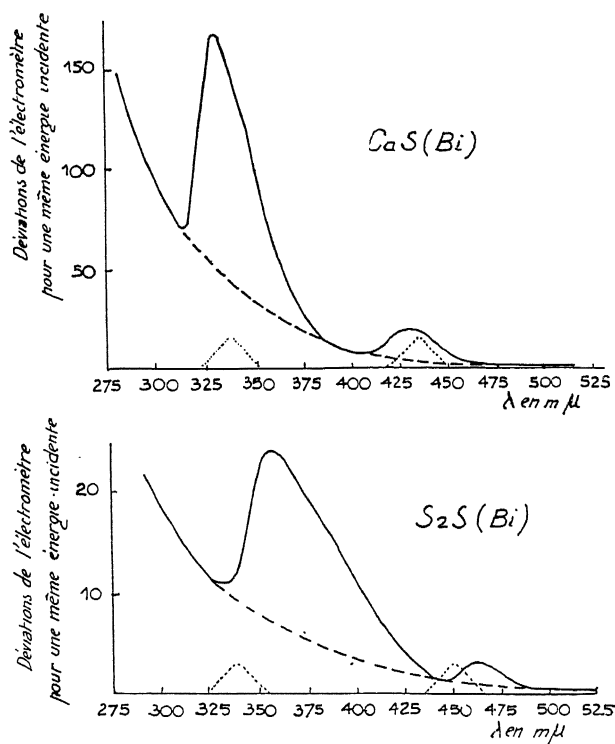



FIG. 20.

Répartition spectrale de l'effet photo-électrique extérieur pour un CaS(Bi) et un SrS (Bi) (Göggel). — Effet photo-électrique... excitation de la phosphorescence de longue durée.

Göggel distingue avec ces sulfures alcalino-terreux un effet normal et un effet sélectif. Les maxima de l'émission sélective sont voisins des maxima d'excitation *d*. L'effet normal aurait sa répartition d'après l'*u* excitation. Il n'y aurait pas d'effet photo-électrique correspondant à l'*m* excitation.

Göthel, opérant aussi sur un CaS (Bi), a retrouvé les résultats de Göggel concernant la répartition de l'effet photo-électrique, mais il a en outre mis en évidence quelques nouveaux points intéressants. La cellule de mesure qu'il employait était ainsi constituée :

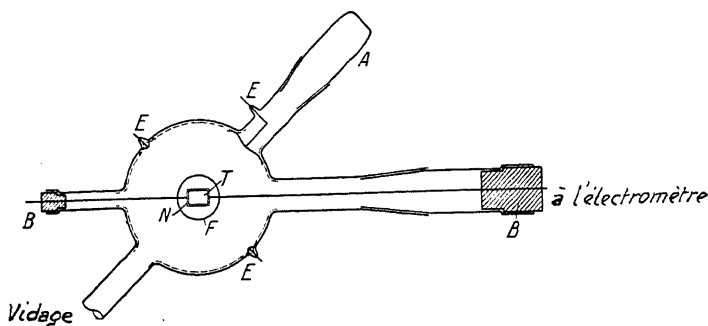



Fig. 21.
Cellule pour l'étude
de l'effet photo-électrique sur les sulfures phosphorescents.

T est une lame de platine de 20 × 15 mm. sur laquelle on a déposé la couche excessivement mince de sulfure; le platine ne donne pas d'effet photo-électrique au-dessous de 260 mμ. A une distance de 5 mm. au-dessus

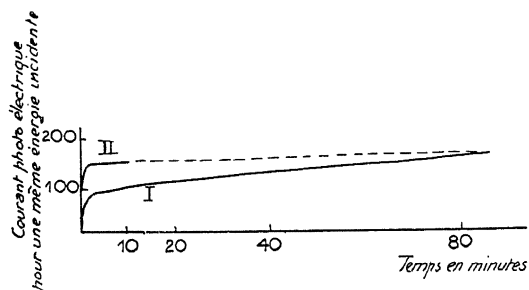



Fig. 22.
Effet photo-électrique externe d'un CaS (Bi) en fonction du temps d'insolation : I. Sulfure non excité. — II. Sulfure excité (suite à la courbe I après un court arrêt dans l'obscurité).

est placé le piège N en relation avec l'électromètre. Il se compose d'un fil de cuivre fin qui est recourbé à la forme de la lame de platine; la lumière ne rencontre pas ainsi le piège et la petite distance entre le piège et le sulfure

permet d'arriver à la saturation avec des tensions très faibles (4 volts suffisent). La cellule est recouverte à l'intérieur d'un fort dépôt de cuivre relié au sol par des fils de platine E (A orifice pour le cuivrage, qui se faisait par vaporisation dans le vide). Vide 10^{-5} mm. Hg. Excitation par l'arc mercure à travers la fenêtre de quartz F.

Göthel montra que l'effet photo-électrique obtenu avec la lumière globale de l'arc Hg est plus grand sur le sulfure excité que sur le sulfure non excité (fig. 22).

Le courbe (1) se rapporte au sulfure non excité et la courbe (2) au sulfure excité (suite des déterminations (1) après un court temps d'arrêt de l'excitation).

La répartition spectrale de l'effet photo-électrique montre que pour le sulfure excité l'effet apparaît aux grandes longueurs d'ondes, jusqu'à 700 mμ et même au-dessous (fig. 23).

Fig. 23.
Répartition spectrale de l'effet photo-électrique extérieur pour un CaS(Bi) (couche excessivement mince) ——— sulfure non excité; sulfure excité -------- (Göthel).

Lénard et Göggel attribuent l'effet photo-électrique présenté par les sulfures à une action directe sur les centres luminogènes. A mon avis (39), cet effet direct se produit surtout dans l'ultra-violet assez lointain et correspond à l'*u* excitation de Lénard. Mais un effet photo-électrique est aussi possible sur les électrons antérieurement détachés des centres luminogènes et fixés dans le proche diluant. Naturellement cet effet pourra s'obtenir pour des quanta moins importants que l'effet direct, en accord avec les résultats de Göthel. D'autre part les maxima de l'effet photo-électrique sélectif peuvent résulter d'un mécanisme de chocs de seconde espèce faisant intervenir l'absorption propre du diluant, mécanisme qui a déjà été exposé (p. 33). Ces chocs de seconde espèce favorisent l'effet photo-électrique extérieur comme ils favorisent l'établissement d'une phosphorescence de longue durée.

Cependant il faut remarquer que c'est principalement avec le CaS (Bi) très phosphorescent que les constatations expérimentales sont en bon accord

avec la théorie. On a déjà pu remarquer (fig. 20) que pour le SrS (Bi) les maxima d'excitation *d* sont nettement décalés par rapport au maxima de l'effet photo-électrique. On ne trouve guère de publications portant sur d'autres substances.

J'ai cependant fait quelques observations (62) qui ne doivent pas être interprétées comme des échecs à la théorie d'ionisation pour la phosphorescence, mais qui montrent que la liaison entre l'émission photo-électrique et la phosphorescence n'apparaît pas toujours aussi clairement qu'on pourrait le supposer.

a) Le ZnS (Cu) très phosphorescent est très peu photo-électrique, ce qui tient au remarquable pouvoir isolant du ZnS; on peut cependant mettre facilement en évidence un effet de photo-conductibilité.

b) Une fluorine incolore présente un effet photo-électrique très intense. Toutes les fluorines contiennent des terres rares comme impuretés, mais cette fluorine n'était pas photoluminescente dans les conditions de l'excitation de l'effet photo-électrique.

c) J'ai fait des mesures sur l'effet photo-électrique présenté par divers échantillons de CaS à teneurs en Bi très diverses, à fondant NaCl que j'avais préparé dans les mêmes conditions. Voici les résultats obtenus (unités arbitraires) :

Concentration en Bi	Effet photo-électrique	I luminescence pendant l'excitation	I luminescence 30 secondes après fin excitation
0	0	Nulle	Nulle
10^{-6} env.	2,8	Douteuse	Faible
10^{-4}	3,4	0,7	0,7
10^{-3}	2,4	1	1
10^{-2}	5,2	0,2	0,3
5.10^{-2}	5,2	0	0

L'examen de ce tableau donne lieu aux remarques suivantes : 1° le sulfure de calcium avec fondant mais sans Bi n'a pas montré d'effet photo-électrique. Ce résultat fondamental de Lénard se retrouve; 2° l'effet apparaît bien avec le phosphorogène, mais ne semble guère dépendre de sa concentration; l'effet ne suit pas l'éclat de luminescence. On peut conclure ici, comme pour la fluorine, que l'effet photo-électrique caractérise la présence de l'impureté et son excitation, mais non nécessairement l'éclat de luminescence, soit qu'il se produise des désactivations sans émission, soit pour d'autres causes, comme l'absorption par les molécules du luminogène, qui ne sont pas sous forme de complexes photosensibles.

D'autre part, il est remarquable que l'effet photo-électrique reste presque stationnaire alors que la concentration en Bi peut devenir cinquante mille

fois plus forte. Ce même fait se retrouve pour l'effet photo-électrique présenté par les amalgames de potassium; Pohl et Pringsheim (63) ont observé que l'effet est à peu près indépendant de la teneur en K pour des concentrations en K descendant jusqu'à 4.10^{-5} et l'effet est du même ordre de grandeur que celui présenté par le potassium. Ce fait, comme l'indiquent Pohl et Pringsheim, paraît impliquer une stabilisation des électrons sur leurs niveaux pour les concentrations élevées. Mais cette explication est difficile à admettre comme seule raison à donner à la constance de l'effet, d'autres phénomènes interviennent aussi sans doute. On peut, par exemple, admettre que les couches superficielles du mercure sont toujours riches en K (ou en amalgame à haute teneur en K), que les grains de CaS se trouvent toujours enrobés dans une pellicule très riche en Bi. Pour le cas des CaS (Bi), il faut aussi considérer qu'aux fortes concentrations tout le Bi n'est certainement pas sous forme photo-active; la concentration en molécules photo-actives résulte de réactions complexes d'équilibre et il se pourrait même qu'elle décroisse pour les fortes concentrations en Bi.

d) J'ai étudié la variation de l'effet photo-électrique avec la température pour ces sulfures. Ces produits présentent encore un effet photo-électrique très net au-dessus de 400° alors que leur photoluminescence est nulle. J'ai retrouvé le même fait en étudiant la photo-conductibilité du ZnS. Ceci confirme que l'effet photo-électrique ne suit pas la luminescence. De plus, si l'on admet comme nous l'avons fait jusqu'ici que l'effet photo-électrique est dû aux seuls centres luminescents, il doit rester à ces températures au moins un certain nombre de ces centres et exister un mode de désactivation sans émission. Ce mode pourrait être lié à la forte augmentation de conductibilité du milieu à ces températures, certaines molécules du diluant pourraient alors exercer une attraction sur l'électron de luminescence lors de son retour vers le centre luminogène. Nous reviendrons sur ce mode de désactivation à propos de l'action extinctrice bien connue des rayons rouges et infrarouges sur les sulfures phosphorescents. Il se pourrait aussi que l'élévation de température favorisât les désactivations sans émission de lumière (chocs répulsifs ?) par un effet analogue à celui correspondant à une augmentation de concentration [A. Guntz (2)]. Toutefois les désactivations par chocs répulsifs restent hypothétiques en milieu rigide et pour d'aussi grandes distances de transferts d'activation (voir p. 43).

Effet actino-diélectrique. — A côté du phénomène de l'émission photo-électrique sur les centres luminescents des sulfures phosphorescents, il y a une action de la lumière sur les propriétés isolantes du sulfure lui-même. Cette action électrique apparaît surtout aux grandes longueurs

d'ondes où elle n'est pas masquée comme aux courtes longueurs d'ondes par l'effet bien plus intense dû à l'excitation des centres luminogènes.

L'action sur les propriétés isolantes du milieu apparaît très nettement dans les mesures de conductibilité électrique sous faible tension ou en déterminant la constante diélectrique. Cette action semble en liaison avec le mécanisme de l'extinction de la luminescence des sulfures par les rayons de grandes longueurs d'ondes et consisterait en un effet photo-électrique sur les atomes de soufre. Nous allons revenir sur cette question à propos de la photo-conductibilité et aussi lors de l'étude du phénomène d'extinction.

Cette modification des propriétés diélectriques peut expliquer certains phénomènes particuliers observés par Lénard et Seeland en étudiant l'émission photo-électrique extérieure du CaS sous l'action des rayons rouges. On peut en particulier obtenir une émission positive momentanée au début de l'insolation, le sulfure étant positif : on peut supposer par exemple que les ions positifs résultant de l'ionisation photo-électrique du S sont repoussés, mais que bientôt une polarisation diélectrique locale s'opposerait à leur sortie. Lénard et Seeland ont donné à cet effet positif le nom d'*effet actino-diélectrique*; dans la suite des publications du laboratoire Lénard, ce vocable désigne toutes les modifications des propriétés isolantes du milieu sous l'action de la lumière. Ces modifications paraissent aussi être la cause des irrégularités que l'on observe habituellement dans les premiers instants de l'émission photo-électrique négative des corps phosphorescents.

L'idée fondamentale de Lénard est d'attribuer l'excitation de la phosphorescence à une ionisation du centre luminogène avec fixation momentanée dans le diluant de l'électron détaché d'un élément du centre. Pour la fluorescence, cette fixation n'existerait pas, l'électron de la molécule perturbée restant dans le champ des forces de cette molécule et l'on ne saurait alors parler d'ionisation complète; la fluorescence ne devrait pas s'accompagner d'effet photo-électrique ou tout au moins il ne devrait *pas y avoir nécessairement liaison entre la fluorescence et l'effet photo-électrique extérieur*, même pour les substances fluorescentes organiques; cela paraît bien résulter des expériences, comme nous allons le voir.

Nous avons déjà signalé qu'il ne semble pas y avoir d'effet photo-électrique correspondant à l'excitation de la luminescence de courte durée des sulfures phosphorescents (excitation *m*). Mais, pour de nombreuses substances organiques, il existe certainement un effet photo-électrique.

Les premiers résultats sont ceux de Hallwachs (68), qui montra que les solutions de cyanine, de fuchsine, d'éosine, étaient fortement photo-actives. Schmidt (69) étudia l'effet photo-électrique sur un grand nombre de sub-

stances organiques en solution ou en état solide. Faisant varier le solvant, la concentration, ajoutant des sels ou des acides aux solutions, il conclut à l'absence de parallélisme entre la fluorescence et la photo-activité. N. Rhode (70) montra ensuite que l'effet à l'état dissous dans l'eau est dû à la formation d'une mince couche solide superficielle de la substance organique dissoute, couche qui ne semble pas exister avec d'autres solvants. J. Stark et W. Steubing (71) trouvent que les substances organiques fluorescentes sont photo-électriques, les non fluorescentes l'étant généralement moins. Toutes ces déterminations étaient faites dans l'air et en négligeant certaines précautions que depuis l'on sait essentielles.

La question fut reprise par W.-E. Pauli (72). Le meilleur critérium paraît être la comparaison des répartitions spectrales de l'effet photo-électrique et de l'excitation de la fluorescence. Les expériences de Pauli furent faites dans le vide et avec toutes les précautions apparemment nécessaires. La substance organique était répandue en couche mince, car il y a des difficultés provenant de la mauvaise conductibilité. Pauli examina 5 substances organiques choisies parmi celles s'excitant bien dans la région visible du spectre. Les courbes ci-jointes donnent les résultats de Pauli : I courbes d'émission, II courbes d'excitation, III courbes d'effet photo-électrique.

FIG. 24.
Émission I, excitation II et effet photo-électrique III, pour diverses substances fluorescentes organiques : *a*) 2,5 diméthoxy-cyan-stilbene; *b*) *m* aminocyan-stilbene; *c*) 2,5 diméthory-benzol-indanion; *d*) anthracène (vert); *e*) anthracène (bleu).

On voit qu'il n'y a pas parallélisme entre l'excitation et l'effet photo-électrique; en particulier entre 500 et 450 mμ, on excite la fluorescence et cependant il n'y a pas d'effet photo-électrique. L'effet apparaît seulement pour des fréquences plus élevées; il serait intéressant de déterminer s'il n'y a pas alors une certaine phosphorescence qui ne saurait être que brève puisqu'il n'existe pas ici de champ inter-ionique comme dans les solutions solides anorganiques.

Conductibilité photo-électrique. — Depuis la découverte de l'action de la lumière sur la résistance du sélénium, on a montré que le même phéno-

mène se produit avec un grand nombre de substances très diverses. Dans bien des cas, ces substances ne sont pas luminescentes et Lénard et Seeland (59) (1909), par exemple, concluent à l'absence de relation entre la conductibilité électrique et l'excitation de la phosphorescence de leurs sulfures alcalino-terreux, bien qu'ils établissent le parallélisme pour l'effet photo-électrique extérieur et l'excitation. Cependant, dans certains cas, il paraît bien y avoir relation; c'est ce que P. Vaillant (73) (1912) conclut de déterminations faites sur un CaS phosphorescent. Mais c'est surtout par les travaux de B. Gudden et R. Pohl (74) (1920-1924), que la liaison entre l'excitation de la luminescence et la photo-conductibilité a été nettement établie. Ces expérimentateurs ont en outre mis en évidence un certain nombre de faits intéressants.

Photo-conductibilité des sulfures phosphorescents. — Gudden et Pohl ont étudié la répartition spectrale de l'effet photo-conductibilité avec un CaS (Bi); il existe deux maxima qui coïncident très sensiblement avec les maxima d'excitation des phosphorescences de longues durées (bandes d_1 et d_2). On a reproduit ici sur une même figure les courbes de photo-conductibilité [Gudden et Pohl], d'effet photo-électrique [Göggel], d'excitation de la phosphorescence [Lénard], et enfin d'absorption de la lumière [Walter] pour le CaS (Bi); il faut cependant signaler qu'il ne s'agit pas d'un même échantillon.

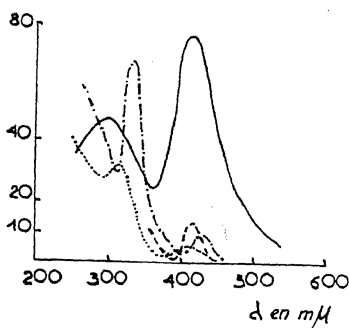



FIG. 25.
CaS(Bi). Répartitions spectrales, -------- excitation de la phosphorescence, -.-.-.-. effet photo-électrique extérieur, ——— conductibilité photo-électrique, ... absorption.

Pour l'étude de la photo-conductibilité, le sulfure était répandu dans une rainure de 50 mm. de longueur environ, de 1 mm. de largeur et de 1 mm. de profondeur; les bords métalliques de la rainure étaient montés sur des isolants, l'un des bords étant en relation avec un électromètre monofilaire et l'autre avec la source de tension. Les maxima se détachaient d'autant mieux que les champs utilisés étaient intenses; plusieurs milliers de volts par cm. sont nécessaires pour qu'ils apparaissent nettement. Les mesures se faisaient pendant l'excitation et plusieurs minutes après le début de cette excitation.

On attribue habituellement la conductibilité photo-électrique au transport des électrons détachés par l'excitation et plus ou moins libres dans le réseau ionique, bien que le transport d'un électron à travers une forte épais-

seur de réseau naturel non parfait soit difficile à concevoir. A ce processus relativement simple [1] peuvent sans doute se joindre d'autres processus. Gudden et Pohl ont d'abord distingué *deux courants* de photo-conductibilité : le courant électronique dit *primaire* et un courant dit *secondaire* qui semble provenir d'une variation de la résistance spécifique résultant de l'emploi des hautes tensions et de l'accumulation dans la substance de centres ionisés par suite d'une excitation prolongée. Ce point de vue est indépendant de la question de luminescence et s'appuie notamment sur l'étude de la photo-conductibilité présentée par une lame taillée dans un cristal unique de ZnS non phosphorescent, certainement impur d'ailleurs. La variation de la charge accumulée en fonction du temps d'éclairement peut être exprimée par une formule de la forme

$$Q = P \cdot t + S \cdot t^2$$

P et S dépendant de la tension. Le premier se rapporterait à l'effet primaire et le deuxième à l'effet secondaire. Par accroissement de la tension, P tend vers une valeur limite, tandis qu'à partir d'une certaine tension S croît d'une manière continue. P est proportionnel à l'intensité de la lumière excitatrice, S croît plus vite. Le diamant donne lieu à des conclusions analogues.

Dans la suite de leurs travaux, Gudden et Pohl divisent l'effet primaire en deux : *l'effet primaire négatif*, déplacement électronique, et l'*effet primaire positif* qui ne serait pas en réalité un déplacement d'ions positifs mais plutôt un déplacement progressif du lieu de la charge positive par un mécanisme sans cesse renouvelé de capture par une charge positive d'un électron d'une molécule voisine. Si le cristal était parfaitement isolant il n'y aurait que le courant primaire négatif, le primaire positif apparaissant par chauffage ou par l'action des rayons rouges et infrarouges sur la substance excitée.

A.-H. Wilson, dans une série d'articles récents (105), a abordé théoriquement la question de l'effet photo-électrique interne dans les cristaux. Voici l'essentiel de ses conceptions qui se rapprochent, en les précisant, de celles de Gudden et Pohl.

Wilson envisage la conductibilité comme entièrement électronique sans processus électrolytique à déplacements d'ions massifs. Il considère un réseau parfait, par exemple de NaCl. Dans ce réseau il existe des niveaux énergétiques communs ; les plus élevés appartiennent aux ions chlore et sont représentés schématiquement par les bandes ombrées (1) et (2). La bande (1) est supposée complètement occupée par des électrons, la bande (2) étant

[1] Nous verrons un peu plus loin que le courant électronique n'est peut-être pas toujours dû au transport des électrons de luminescence, tout en étant cependant bien lié au mécanisme de la luminescence (expérience de Rupp).

inoccupée. Dans ces conditions il ne pourrait y avoir de conductibilité.

Wilson considère plus spécialement le cas où l'on sensibilise le cristal par action d'un rayonnement de quantum assez élevé (rayons X ou U.-V.) dont l'effet serait de transférer un électron d'un ion Cl^- à un ion Na^+ de manière à donner deux atomes Na et Cl.

Le niveau énergétique de l'électron de l'atome de Na est représenté par AB et le niveau énergétique du « trou » causé par le départ de l'électron de l'ion Cl est représenté par CD (les courbes correspondent aux énergies potentielles d'un électron, les bandes d'énergie ne sont pas localisées dans l'espace). Dans ces nouvelles conditions le cristal ne sera pas encore conducteur pourvu que AB soit au-dessous de (2), et CD au-dessus de (1). L'état est métastable, qui peut exister des années dans NaCl.

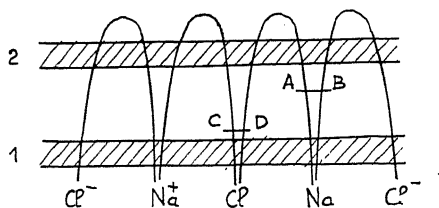



Fig. 26.

Si le cristal est maintenant placé dans un champ électrique et illuminé de telle façon que l'électron soit rejeté de l'état AB sur la bande (2), il y a alors possibilité de glissement de l'électron dans cette bande inoccupée et l'on constate le courant primaire négatif.

D'autre part l'atome de Cl neutre a un niveau d'énergie vacant CD qui peut être pris par un électron appartenant à la couche formant la bande (1) des ions Cl, si la quantité d'énergie représentée par la différence des niveaux (1) et CD est fournie à cet électron. Cette énergie correspondrait à des radiations infrarouges ou thermiques. Le trou dans la bande (1) peut alors se déplacer de proche en proche et l'on a le courant primaire positif.

Revenons maintenant aux expériences de Gudden et Pohl. Les effets de photo-conductibilité du CaS Bi donnés ci-dessus, qui ont été obtenus sous fortes tensions et après des éclairements prolongés, seraient dus principalement à l'effet secondaire qui dépend bien du nombre des molécules excitées, mais d'une manière complexe; de plus cet effet n'est pas proportionnel à l'intensité de la lumière excitatrice. Dans les expériences suivantes, faites cette fois sur du ZnS phosphorescent pulvérulent sous des champs plus faibles (environ 1.000 v/cm.) et pour des éclairements moins prolongés, on a affaire

au courant primaire négatif lors de l'excitation en lumière bleue, ou à la somme des courants primaires négatif et positif par l'emploi simultané de lumière rouge et de lumière bleue.

Courant de photo-conductibilité

	Excitation lumière bleue 436 mμs	Excitation lumière rouge > 620 mμs	Excitation lumière bleue + lumière rouge
	—	—	—
ZnS (Cu) α 80 v/mm......	15,9	1,6	34
— 120 v/mm......	25,8	0	48
ZnS (Mn) α 126 v/mm.....	2,75	0,08	8,9
— —	3,47	0,86	10,36

Ici encore l'effet de photo-conductibilité apparaît intense dans la région d'excitation. L'augmentation de l'effet par l'emploi simultané de lumière bleue et de lumière rouge s'explique évidemment d'après les vues de Gudden et Pohl; mais on peut se demander s'il n'y a pas simplement détachement par les rayons rouges des électrons de phosphorescence momentanément fixés dans le diluant. D'une manière générale, il me semble que les intéressantes vues de Gudden et Pohl sur les diverses variétés de courant de photo-conductibilité restent encore hypothétiques. Les conclusions sont difficiles à dégager avec des substances qui étant isolantes permettent des polarisations, des accumulations locales de charges. Remarquons que par suite de ces phénomènes de polarisation les intensités des courants de photo-conductibilité ne sont pas constantes et décroissent rapidement, tout au moins dans les premiers instants ; pour cette seule raison les déterminations quantitatives sont donc imparfaites. Cependant E. Rupp (75), en opérant à des températures élevées, a pu faire des déterminations assez satisfaisantes.

Le sulfure, CaS (Bi) par exemple, en couche assez mince, était placé entre deux plateaux dont l'un était relié à l'électromètre et l'autre à la source de tension. De plus, par un dispositif de chauffage électrique, le sulfure pouvait être porté rapidement jusqu'à 400° environ. Le sulfure était d'abord excité, puis on supprimait l'excitation et on appliquait le champ (environ 14.000 v/cm. pour obtenir une valeur de saturation) ; on mesurait la quantité d'électricité libérée par chauffage, le galvanomètre fonctionnant alors comme balistique. En faisant varier le courant de chauffe, on a constaté qu'à partir de 400° environ, la quantité d'électricité ne croît plus. Rupp calcule que l'ordre de grandeur de la quantité d'électricité libérée correspond à un électron par quantum de lumière émise. Mais il ne faut pas perdre de vue que l'émission de lumière subsiste toujours, bien que cet électron soit extrait par le champ. Lénard et Rupp concluent que ce n'est pas l'électron de lumi-

nescence qui est extrait, mais que l'électron de luminescence, lors de son retour au centre luminogène, peut libérer une petite quantité d'électrons de faibles vitesses par un effet secondaire de rayonnement et que ce sont ces électrons qui sont extraits par le champ; cette libération de nouveaux électrons serait facilitée ici par l'importance des chocs thermiques amenant les molécules dans un état plus voisin de l'état critique. Il y a certainement là un point délicat qu'il serait intéressant de chercher à préciser malgré les difficultés. On pourrait peut-être aussi supposer que le centre luminogène excité produit une attraction momentanée sur un autre électron, facilitant le détachement ultérieur de cet électron lors du retour à l'état normal. Le fait que l'émission lumineuse subsiste est difficile à concilier avec l'hypothèse du courant primaire positif dans les substances phosphorescentes : il ne saurait y avoir déplacement du « trou » causé par le départ de l'électron de luminescence.

Le champ électrique peut produire sur les sulfures de ZnS phosphorescents un renforcement d'éclat de luminescence. Il convient pour cela de faire agir le champ après l'excitation et non pendant. On observe une augmentation de l'éclat assez brève, au bout de laquelle l'éclat reprend sensiblement sa valeur normale; ainsi c'est seulement une petite quantité des électrons qui reviennent plus rapidement vers leurs centres luminescents. Si l'on supprime le champ pour le rétablir ensuite, on observe un nouveau renforcement d'éclat mais relativement plus faible; le renforcement a pu ainsi être observé jusqu'à vingt fois sur le ZnS (Mn) pour une seule excitation [Gudden et Pohl].

FIG. 27.
Renforcement d'éclat d'un ZnS (Mn) par l'action d'un champ électrique.

Quand l'effet a pratiquement ainsi disparu, si l'on inverse le champ, l'effet réapparaît avec une grande intensité. Les séléniures alcalino-terreux présentent encore un effet très net tandis qu'il n'apparaît pas avec les sulfures alcalino-terreux. Rupp (76) a obtenu aussi un renforcement avec le ZnS, mais bien moins intense, au moyen de puissants champs magnétiques; il y a alors une faible polarisation du rayonnement de phosphorescence, le vecteur électrique étant perpendiculaire aux lignes de force du champ. C. Gutton (86) avait déjà observé le renforcement d'éclat dans un champ magnétique variable avec un CaS phosphorescent.

La mise en évidence d'un effet de *photo-conductibilité par les radiations de faibles fréquences* est importante au point de vue de l'explication du phénomène de l'extinction de la phosphorescence des sulfures par ces radiations, comme nous le verrons dans la suite. Si l'on se reporte à la courbe de Gudden et Pohl de répartition de l'effet de photo-conductibilité pour un CaS (Bi), on voit que l'effet paraît s'annuler assez rapidement aux faibles fréquences. Cependant, antérieurement, F. Schmidt (77), opérant aussi sur un CaS (Bi), avait obtenu un effet de photo-conductibilité se produisant jusque dans le rouge et l'infrarouge. J'ai observé (78) un effet analogue sur le ZnS (Cu) et montré que le soufre présente aussi une augmentation nette de conductibilité sous l'action des rayons rouges. Dans un travail postérieur, Gudden et Pohl ont retrouvé l'indication d'un effet de photo-conductibilité dans le rouge avec le ZnS (Cu) et le ZnS (Mn) (v. p. 69). Il y a donc, dans les sulfures phosphorescents, possibilité de libération d'électrons avec des radiations dont les fréquences trop faibles ne sauraient provoquer l'excitation des centres luminescents. Il est probable que cette émission d'électrons provient des molécules du diluant et plus spécialement des atomes de soufre [1].

Elle se produit certainement aussi pour les radiations de plus grandes fréquences (avec faible effet photo-électrique extérieur ?), mais l'effet sur les centres luminescents est alors bien plus intense. Comme il n'y a pas d'effet photo-électrique extérieur durable par l'action de la lumière rouge sur les sulfures non excités, on en conclut que les électrons détachés des molécules du diluant par la lumière rouge restent, en l'absence de champ électrique, dans le champ de force de la molécule du diluant dont ils proviennent.

Photo-conductibilité du NaCl coloré [2]. — La photo-conductibilité de ce type de cristal à inclusion étrangère a été très étudiée à cause de la transparence et de la possibilité d'opérer sur une lame.

Gudden et Pohl ont fait des mesures parallèles de photo-conductibilité et d'absorption. L'absorption du NaCl pur incolore ne commence que dans l'ultra-violet assez lointain et l'on n'observe pas d'effet photo-électrique dans l'ultra-violet moyen et dans le visible. Mais le NaCl coloré naturel présente une absorption qui s'étend souvent sur un domaine de longueurs d'ondes

[1] Le diamant pur montre aussi un effet de photo-conductibilité aux grandes longueurs d'ondes : il débute à 650 mμ pour s'accroître quand la longueur d'onde diminue. Le ZnS, le S, le diamant, ont des indices de réfraction élevés; d'après la théorie de dispersion de Drude, un indice très grand en dehors de la bande d'absorption s'explique par une mobilité anormale des électrons. Gudden et Pohl ont vérifié cette dépendance sur un grand nombre de substances.

[2] Les cristaux naturels de NaCl colorés sont généralement bleu-violet; ils renferment du Na colloïdal. La luminescence est verdâtre et d'après Pohl et Rupp, elle n'est peut-être pas due au Na colloïdal car on peut reproduire artificiellement des cristaux de NaCl luminescents qui ne paraissent pas contenir de particules en suspension. Peut-être y a-t-il cependant alors des atomes de Na neutres (voir p. 68).

de plus de 200 mμ avec un maximum entre 400 et 500 mμ; c'est précisément dans cette région que se produit aussi l'effet de photo-conductibilité. Le spectre d'absorption du NaCl coloré non excité diffère nettement du spectre du même échantillon excité, en particulier par l'apparition d'une forte absorption dans le rouge et d'une diminution de l'absorption d'excitation.

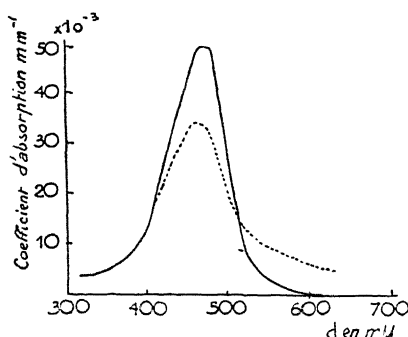



FIG. 28.
Spectres d'absorption du NaCl coloré
—— non excité, ---- excité.

Ceci est en parfait accord avec les idées que nous avons exposées sur la phosphorescence. Le nombre des centres restant non excités est nettement inférieur au nombre total des centres et il y a fixation dans le réseau ionique des électrons détachés des centres par l'excitation, ces électrons pouvant être libérés par des radiations de faibles fréquences. Les courbes ci-après sont aussi très caractéristiques. Notons cependant que ces courbes peuvent aussi s'interpréter en considérant les diverses variétés de courant envisagées par Gudden et Pohl (voir ci-dessus).

Ce sont W. Röntgen et A.-F. Ioffé (79) qui ont les premiers préparé des cristaux de NaCl jaunâtres photo-conducteurs par l'action prolongée des rayons X sur le sel gemme incolore; Gudden et Pohl, Z. Gyulaï (80) et d'autres expérimentateurs encore ont aussi étudié la photo-conductibilité de ces cristaux. Il s'agit probablement, comme nous l'avons déjà vu, d'un retour d'ions Na^+ à l'état atomique non ionisé. Ces cristaux deviennent alors photoluminescents. Nous reviendrons plus tard sur cette « radio-photoluminescence ».

Fluorescence et photo-conductibilité. — Pour les substances organiques fluorescentes, il ne paraît pas y avoir nécessairement liaison entre leur photo-conductibilité, mise en évidence dans bien des cas, et la fluorescence. On retrouve ici les indications déjà obtenues avec l'effet photo-électrique extérieur.

A. Goldmann (81), opérant sur solution alcoolique d'éosine, a obtenu un résultat négatif; il montre que les résultats positifs obtenus par d'autres expérimentateurs doivent tenir à des raisons accessoires, dont l'augmentation de conductibilité par échauffement, et à des phénomènes de polarisation aux électrodes. De même, M. Volmer (82) montre que les solutions de substances organiques aromatiques dans l'hexane sont fortement ionisées

par l'action de l'ultra-violet <220 mμ, tandis que la fluorescence apparaît déjà pour des longueurs d'ondes d'excitation bien plus grandes et n'est pas alors accompagné d'ionisation. H. Soulan (83) a aussi étudié la conductibilité des liquides fluorescents. Il a trouvé qu'un éclairement de courte durée n'a pas d'influence au cas où, en prolongeant l'éclairement pendant de

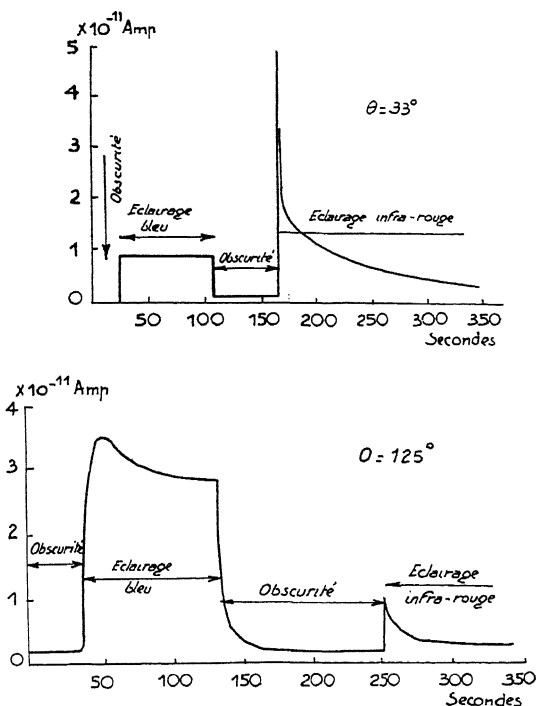



FIG. 29.
Courant photo-électrique
dans le NaCl coloré à 33° et à 125°.

longues heures, il a observé une variation nette de la conductibilité; on peut penser à des actions chimiques secondaires.

En ce qui concerne les solutions solides anorganiques à durées de luminescence très brèves, les résultats paraissent manquer. La luminescence s'accompagne peut-être alors de photo-conductibilité, l'effet photo-électrique extérieur étant moins probable (la luminescence de courte durée des sulfures alcalino-terreux n'est pas accompagnée de l'effet extérieur); la photo-conductibilité dans un champ électrique puissant ne réclame pas une libération totale de l'électron par l'excitation et d'autre part, pour ces lumi-

nescences très brèves, on se trouve probablement dans un cas limite d'ionisation (voir p. 26).

Effet sur la constante diélectrique. — Gudden et Pohl (84) ont montré que la constante diélectrique du ZnS phosphorescent est augmentée par l'excitation. Le ZnS phosphorescent pulvérulent formait le diélectrique d'un petit condensateur dont la capacité n'était que de quelques centimètres pour une épaisseur égale d'air; l'épaisseur de la couche de ZnS était de l'ordre du millimètre. Le condensateur était en parallèle avec le condensateur variable dans un circuit oscillant; on produisait des battements au moyen d'un deuxième circuit oscillant. L'action de la lumière modifiait la hauteur des battements, dans le sens correspondant à une augmentation de constante diélectrique. Cette augmentation était évaluée au moyen d'un condensateur plan réglable placé dans le deuxième circuit, l'effet allant jusqu'à doubler la constante diélectrique. Il fallait prolonger l'excitation pendant plusieurs dizaines de secondes pour attendre le plein effet. L'accroissement de capacité n'est pas proportionnel à l'intensité de la lumière excitatrice.

FIG. 30.
Constante diélectrique du ZnS (Cu) phosphorescent. Variation en fonction de la longueur d'onde excitatrice.

L'augmentation de la constante diélectrique ne fut pas retrouvée avec les sulfures alcalino-terreux, ni avec d'autres substances luminescentes. Gudden et Pohl pensent que la structure cristalline très marquée du ZnS, jointe à sa forte phosphorescence, sont des facteurs importants de l'effet.

L'étude de la répartition spectrale de l'effet a été dernièrement reprise par E. Breunig (85), qui emploie des couches minces de ZnS (Cu) phosphorescent facilement traversées par la lumière excitatrice (quelques centièmes de mm.). La courbe ci-jointe donne la répartition de l'effet; en ordonnées sont portées les variations de capacité pour une même énergie incidente (l'origine des ordonnées n'est pas en o).

On observe plusieurs maxima dont l'importance décroît aux courtes longueurs d'ondes. Les maxima sont sensiblement pour

$$\gamma = 390 \text{ m}\mu \qquad \gamma = 334 \text{ m}\mu \qquad \gamma = 292 \text{ m}\mu$$

tandis que les maxima *d* d'établissement de la phosphorescence de longue durée sont à 430, 360, 300, 260 mμ. Mais Breunig a montré que si l'on étudie la répartition spectrale de l'intensité de luminescence de ce ZnS pendant l'excitation, on retrouve les mêmes positions de maxima que pour l'augmentation de constante diélectrique, l'importance des maxima décroissant aussi aux courtes longueurs d'ondes.

Ainsi l'augmentation de la constante diélectrique du ZnS par l'excitation paraît bien dépendre du nombre total de centres excités. Cette conclusion est confirmée par le fait qu'on réduit l'effet en superposant de la lumière rouge à la lumière excitatrice.

La susceptibilité magnétique du ZnS (Cu) n'est pas modifiée par l'excitation [A. Guntz (2)].

§ VIII. — **Action des radiations de faibles fréquences. Accélération et extinction de la phosphorescence** (1).

On sait depuis longtemps que les radiations rouges et infrarouges produisent sur certaines substances phosphorescentes un curieux effet d'augmentation momentanée de la luminosité suivie d'une rapide décroissance. Ce phénomène avait été déjà observé par Seebeck et par Göthel sur le sulfure de calcium (pierre de Bologne).

Pour le mettre en évidence on peut par exemple projeter un spectre sur une surface enduite d'un sulfure phosphorescent quelconque, surface que l'on a au préalable fortement insolée à l'aide d'une source riche en radiations de fréquences élevées. On observe que la place où s'étalent les rayons peu réfrangibles du spectre devient bientôt obscure, après un bref renforcement d'éclat.

Les apparences obtenues avec un ZnS (Cu) et un CaS (Bi) sont reproduites ici. Pour avoir les clichés de ces positifs on a d'abord insolé les plages de sulfure à la lumière d'une puissante ampoule électrique; puis on fait

(1) Ces phénomènes sont peut-être à rapprocher des actions, des radiations de faibles fréquences sur l'image latente photographique. D'autre part, certains actiono-thérapeutes pensent que ces radiations rouges et infrarouges s'opposent à l'action érythémateuse des rayons ultra-violets.

agir un spectre de forte intensité lumineuse pendant 30 secondes. Enfin on a porté les plages au contact d'une plaque photographique pendant 1/2 heure.

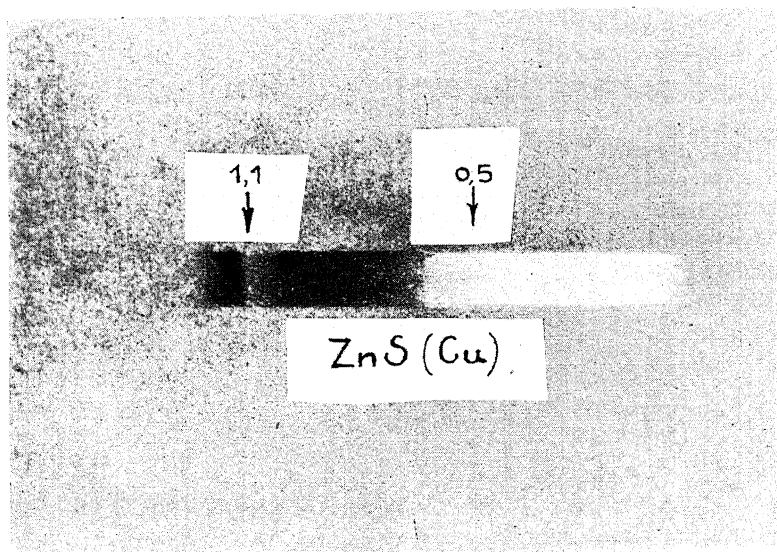
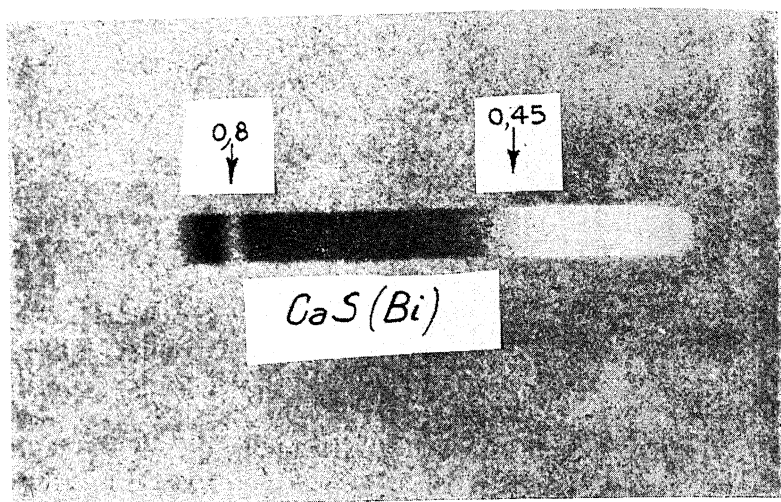



FIG. 31.
Action des radiations de faibles fréquences sur les sulfures phosphorescents.

On voit la forte action des radiations de faibles fréquences; on peut aussi constater que cette action se poursuit du côté des courtes longueurs

d'ondes et apparaît nettement jusqu'aux régions d'excitation, que l'on distingue par comparaison avec le fond général des plages.

Dans l'infrarouge on constate en outre un minimum d'action séparant deux maxima. Cette apparence se retrouve avec tous les sulfures phosphorescents, mais les positions de ces maxima et minima varient nettement.

L'étude de l'action des radiations de faibles fréquences a retenu l'attention de nombreux physiciens [Ed. Becquerel, A. Dahms, P. Lénard, E.-L. Nichols et E. Merritt, E. Ives et M. Lukiesh, J. Perrin, Maurice Curie, A. Guntz, F. Martin, etc.], parce qu'elle est évidemment susceptible de fournir des indications des plus intéressantes sur le mécanisme de la phosphorescence.

C'est A. Dahms (87) qui semble avoir montré le premier que la somme de lumière restituée pendant l'action prolongée de ces radiations est bien inférieure à celle restituée lors de l'extinction normale, et cela malgré le renforcement momentané d'éclat signalé plus haut. Ce fait apparaît clairement d'après les courbes photométriques tracées par E. Ives et N. Lukiesh (88).

Cette disparition de lumière est bien définitive et l'on ne peut observer de réapparition de luminosité par chauffage. Après l'action des radiations de faibles fréquences, le sulfure se trouve en somme rapidement amené dans le même état que par un séjour prolongé dans l'obscurité. Ensuite, on peut, bien entendu, l'exciter à nouveau. Cette disparition de lumière est un fait particulièrement difficile à interpréter dans une théorie de la phosphorescence simplement basée sur des analogies avec des réactions chimiques.

FIG. 32. Action des rayons rouges sur le ZnS excité : après excitation, on éclaire par un faisceau de lumière rouge dont l'intensité peut varier comme 100 (*a*) ; 25 (*b*) ; 5 (*c*) ; 1,25 (*d*) ; 0,30 (*e*).

Le spectre de phosphorescence ne paraît pas subir de modifications pendant l'action des rayons infrarouges ; mais cette affirmation ne peut être complétée, étant donné l'étalement des bandes spectrales.

Examen de diverses substances luminescentes. — Le procédé qui consiste à faire agir les radiations de faibles fréquences sur une plage de substance luminescente insolée au préalable ne convient que pour les substances à longue durée de phosphorescence. Pour rechercher si l'effet existe pour les substances fluorescentes, j'ai employé simultanément des radiations excitatrices ultra-violettes et extinctrices infrarouges (16) ; le rayonnement

infrarouge très intense était concentré en une tache de quelques millimètres de diamètre au milieu d'une large plage de substance placée dans le faisceau excitateur.

Dans ces conditions : 1° avec tous les sulfures luminescents (1), on observe une tache noire sur fond d'une belle luminosité. Cette apparence montre très directement que les *radiations infrarouges n'agissent pas seulement comme accélératrices, mais aussi comme extinctrices*. L'effet d'accélération se met aisément en évidence en déplaçant la plage de sulfure; il apparaît une tache lumineuse suivie d'une traînée très sombre après le passage des rayons infrarouges. Le renforcement d'éclat varie en intensité et en durée avec la substance phosphorescente; 2° avec les substances fluorescentes organiques, les sels d'uranyle, le platinocyanure de baryum, on n'a observé aucune tache ni variation d'éclat; 3° de même il n'apparaît aucun effet avec des oxydes à phosphorogènes divers, des fluorines, du tungstate de calcium, de la willémite. En dehors des sulfures seuls les sélinures alcalino-terreux sont encore sensibles, mais d'une manière bien moins intense. Cependant, il est à noter que Dahms, opérant sur l'émission de phosphorescence d'une fluorine excitée par l'ultra-violet lointain, a observé par la méthode photographique indiquée ci-dessus, une action dans l'infrarouge, mais on ne peut dire si la somme de lumière restituée a baissé.

FIG. 33.
Dispositif d'action simultanée des radiations ultra-violettes et infrarouges sur les substances luminescentes.

Ces divers essais montrent bien que *l'action extinctrice* des radiations de faibles fréquences est surtout sensible sur les sulfures et les séléniures.

Essais d'évaluation quantitative des effets d'accélération et d'extinction [P. Lénard (2)]. — Lénard a cherché à établir un processus pour l'éva-

(1) Même avec un ZnS spécial dont la luminescence violette ne durait qu'une très courte fraction de seconde. Ce sulfure était particulièrement sensible.

(2) *Ausleuchtung und Tilgung* (Restitution et extinction), P. Lénard, 4 brochures parues chez Winter (Heidelberg), 1917-1918; ce genre de publication en fascicules spéciaux ne facilite

luation quantitative des effets séparés d'accélération et d'extinction.

Les premières recherches portent sur un CaS (Bi). Ce sulfure était étalé en couche mince sur une feuille de platine devant une cellule photo-électrique. Il était excité à saturation et l'on mesurait la somme de lumière qui restait à différents instants après la fin de l'excitation de la luminescence, par des expériences successives. De plus on pouvait faire agir un flux φ de lumière rouge par exemple connue en valeur absolue (erg./sec. cm²). L'effet d'extinction apparaît comme un déficit dans la somme de lumière L et l'effet d'accélération comme une augmentation momentanée d'éclat pouvant être assimilée à un effet de température; on pouvait chauffer électriquement la feuille de platine supportant le sulfure, ce qui par des expériences comparatives faites en l'absence de lumière rouge permettait d'évaluer la température correspondant à l'augmentation d'éclat.

Le déficit dL de la somme de lumière est, pour une même longueur d'onde, proportionnel à φ, au temps d'action, et au nombre de centres excités c'est-à-dire à L

$$dL = -\mu L \varphi dt.$$

Le facteur de proportionnalité μ est la « masse d'extinction ».

D'autre part Lénard évalue l'effet d'accélération par le rapport $\frac{\theta - \theta_0}{\varphi}$ de l'élévation de température (locale) des centres $\theta - \theta_0$ du flux φ. Cette élévation se calcule d'après les mesures d'échauffement de la feuille de platine par un courant électrique d'intensité connue. Lénard employait pour arriver à $\theta - \theta_0$ deux méthodes de calcul qui semblent donner des résultats assez concordants et pour lesquelles on pourra se reporter au mémoire original; il faut tenir compte de divers facteurs, en particulier de μ, et aussi faire des interpolations assez larges. Lénard admet la réalité de l'élévation de température des centres sous l'action des rayons rouges, élévation qui serait de plus essentiellement locale. Mais, même si l'on ne reporte pas l'effet d'accélération à un effet d'agitation thermique, on peut conserver la quantité $\theta_0 - \theta$, déterminée comme il est indiqué ci-dessus pour évaluer l'effet d'accélération.

Il faut noter que ces élévations des effets d'accélération et d'extinction apparaissent comme des rendements énergétiques et non quantiques.

Lénard distingue, d'après la courbe de μ, deux modes d'extinction différents, *extinction de grande et de courte longueur d'onde*. Le premier mode

pas la bibliographie. Ces mémoires ont été redonnés à nouveau en 1928 dans le tome *Phosphorescenz* II du *Handbuch der Experimentalphysik* (P. Lénard, F. Schmidt, R.-T. Tomaschek).

donnerait lieu en particulier aux maxima x et y ; l'autre mode serait cause de l'accroissement rapide de l'extinction dans l'ultra-violet. Les deux modes se combineraient pour produire l'effet extincteur total.

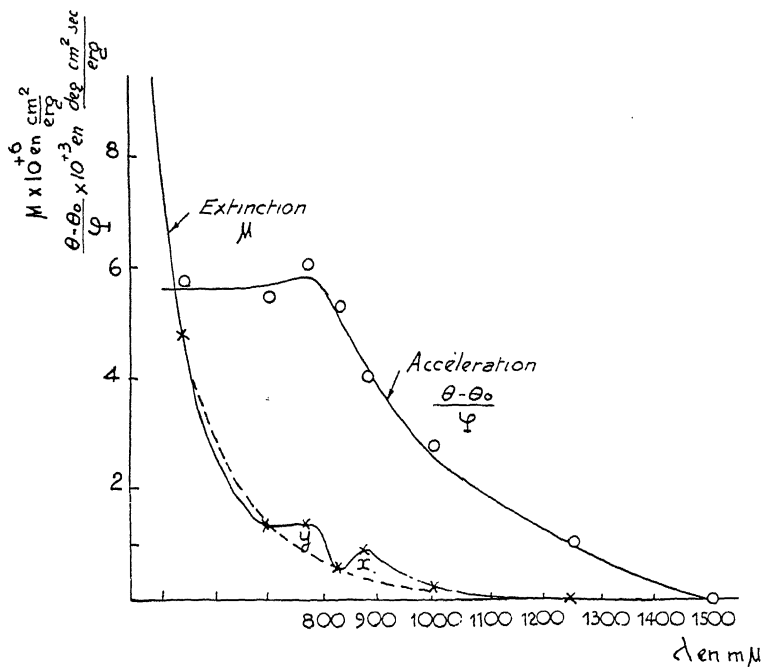



FIG. 34.
CaS (Bi), bande α. Répartition spectrale des effets d'extinction et d'accélération (1).

On a reproduit de plus ici un tableau donnant d'après Lénard les courbes de répartition pour des grandes longueurs d'ondes de l'effet d'extinction pour différentes substances luminescentes et différentes bandes d'émission (fig. 35).

A part l'existence générale des 2 maxima x et y, pour tous les sulfures phosphorescents, on ne saurait tirer de conclusions nettes de la comparaison de ces diverses courbes. Il y a presque identité de position des maxima pour le luminogène Bi en dilution dans les 3 sulfures alcalino-terreux (bande α) ;

(1) Les répartitions des effets d'accélération et d'extinction sont ici nettement différentes. Cependant, avec un ZnS très sensible à l'infrarouge (ZnS méthode Coustal), j'ai observé un maximum net d'accélération coïncidant avec le maximum d'extinction de plus faible fréquence ; dans les mécanismes proposés plus loin pour expliquer les effets d'accélération et d'extinction, on peut alors admettre que la perturbation électronique de l'atome de S (extinction) s'accompagne parfois de la libération de l'électron de luminescence momentanément fixé dans un champ inter-ionique voisin.

le Cu dans les 3 sulfures alcalino-terreux et dans le ZnS donne des maxima assez voisins (bande α), nettement différents de ceux du Bi. Les maxima paraissent surtout dépendre du métal phosphorogène. Mais CaS (Cu) α, CaS (Pb) α, CaS (Mn) α, CaS (Ni) α ont les mêmes maxima ; de même ZnS (Cu) α et ZnS (Mn) α : les maxima paraissent alors dépendre surtout du métal du diluant.

Lénard signale aussi que si l'on vient à augmenter la vitesse de décroissance de l'émission par élévation de température, on facilite l'extinction alors que l'on réduit l'accélération, tout ceci pour les centres à longue durée

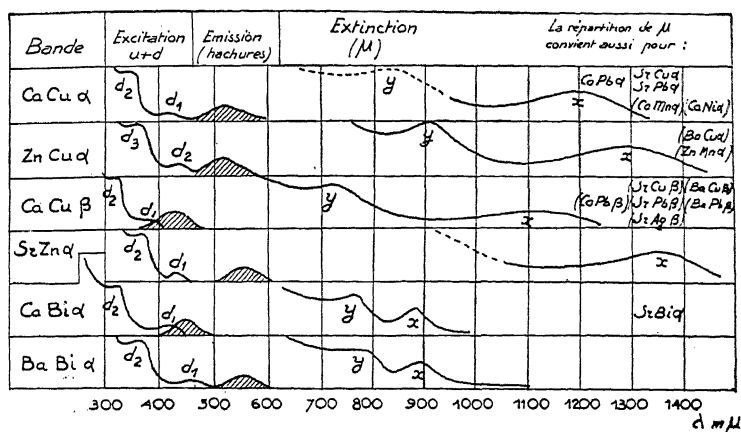



FIG. 35.
Répartition spectrale de l'effet d'extinction pour diverses bandes de phosphorescence.

d. Pour les centres à courte durée *m*, le comportement serait autre. Il n'y aurait presque pas d'extinction aux grandes longueurs d'ondes et pas d'accélération [d'après W. Hausser (89)] ; il y a ici désaccord, mon observation rapportée ci-dessus concernant un ZnS à luminescence violette très brève (note p. 78).

E. Rupp (90) a étudié la répartition de l'effet d'extinction aux courtes longueurs d'ondes, en opérant dans les régions d'excitation minima pour la phosphorescence de longue durée, c'est-à-dire en dehors des maxima d'excitation *d* ; les déterminations du coefficient μ apparaissent délicates. Rupp conclut à un accroissement généralement linéaire de μ quand λ décroît.

Rupp a pu mettre en évidence un effet d'extinction avec certains oxydes alcalino-terreux phosphorescents ; cet effet sur les oxydes n'apparaît pas

dans le rouge ni l'infrarouge. Les oxydes étant excités au préalable par les rayons cathodiques, la luminescence étant alors bien plus intense que par

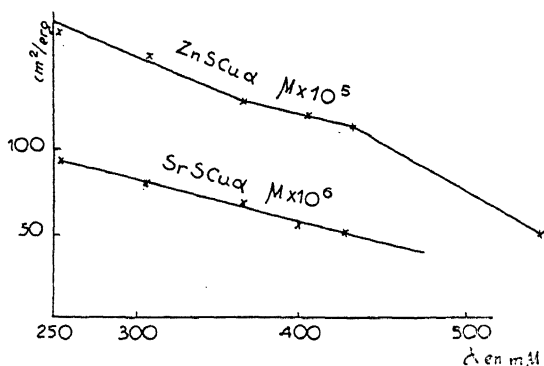



FIG. 36.
Répartition de l'effet d'extinction aux courtes longueurs d'ondes pour un ZnS (Cu) et un SrS (Cu).

les rayons ultra-violets. L'effet d'extinction est plus faible qu'avec les sulfures.

Prolongeant les droites μ du côté des grandes longueurs d'ondes, Rupp en déduit les limites inférieures pour « l'extinction de courte longueur d'onde ».

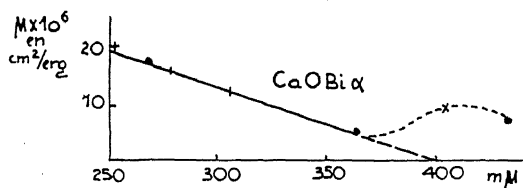



FIG. 37.
Répartition de l'effet d'extinction pour un oxyde phosphorescent CaO (Bi).

Divisant les longueurs d'ondes limites d'effet ainsi déterminées λ_l par la racine carrée de la constante diélectrique $\sqrt{K}$, il en déduit les longueurs d'ondes « absolues » limites pour l'extinction de courte longueur d'onde. Ces longueurs d'ondes dépendraient uniquement de l'atome électronégatif du diluant.

Substances phosphorescentes	$\sqrt{K}$	λ_l en mμs	$\frac{\lambda_l}{\sqrt{K}}$
Cas Bi α	2,86	625	219
SrS Bi α	2,95	660	222
BaS Bi α	3,22	710	232
SrS Cu α	3,05	670	222
BaS Cu α	2,94	615	209
SrS Ag β	2,9	620	215
CaO Cu α	2,70	415	153
CaO Bi α	2,70	400	148

Lénard et ses collaborateurs avaient déjà introduit cette notion de longueur d'onde « absolue » à propos de l'excitation des sulfures phosphorescents (voir p. 30). On doit opposer à cette notion l'objection de principe que la longueur d'onde de la radiation active n'est nullement à envisager mais sa fréquence.

Hypothèses sur le mécanisme des effets d'accélération et d'extinction. — Lénard envisage ces différents effets comme liés à des phénomènes de résonance. Rappelons d'abord que Lénard admet que pendant l'excitation de la phosphorescence un électron est détaché du métal luminogène, cet électron serait capté par un atome électronégatif voisin (S, O, etc.) appartenant au même centre luminogène. Le métal devenu positif et l'élément électronégatif forment alors une « paire polarisée » (voir : bases théoriques de la photoluminescence, p. 9). Je donne maintenant ici une traduction de Lénard :

a) L'extinction de grande longueur d'onde résulte d'une résonance lumineuse des paires polarisées à l'intérieur des centres avec séparation des électrons fixés. Chaque quantum de lumière extinctrice absorbée provoque la disparition d'un quantum de lumière émise.

b) L'accélération momentanée de l'émission est due à une amplification locale du mouvement d'agitation thermique intéressant tous les atomes du centre et nécessitant un grand nombre de quanta par centre. Le retour de l'électron fixé résulte d'une action de voisinage.

c) L'extinction de courte longueur d'onde est un effet photo-électrique sur un atome du réseau, le S dans le cas des sulfures, l'O dans le cas des oxydes.

Pour l'extinction de grande longueur d'onde comme pour l'accélération, il ne s'agirait pas d'un détachement d'électron par effet photo-électrique proprement dit, mais d'un arrachement par agitation atomique.

Pour Lénard, l'extinction de courte longueur d'onde résulte de ce que l'énergie cinétique de l'électron détaché de l'atome de S est trop faible,

ou s'affaiblit trop par des chocs successifs avant de se trouver dans le voisinage de l'atome du métal phosphorogène excité. Le retour de cet atome de métal à l'état normal par captation de l'électron détaché du S s'accompagnerait alors de l'émission d'un quantum inférieur aux quanta des radiations visibles. Je n'ai pu saisir exactement les idées de Lénard concernant la raison de l'extinction de grande longueur d'onde et sa différenciation d'avec un effet d'accélération.

Indépendamment des travaux de Lénard, j'ai cherché à rendre compte des effets d'accélération et d'extinction par des mécanismes électroniques assez simples (78) (16).

En ce qui concerne l'*accélération*, on peut admettre qu'elle *est simplement due à l'extraction par les radiations de faibles fréquences des électrons momentanément fixés* dans le S ou mieux *dans le champ inter-ionique des atomes du diluant*. L'effet accélérateur de ces radiations serait très comparable à un effet photo-électrique et nous avons vu (p. 61) que Göthel a justement montré qu'il apparaît dans les sulfures excités un effet photo-électrique aux grandes longueurs d'ondes, jusqu'à 700 mμ et au-dessous. De même on peut expliquer le plus simplement ainsi certains résultats de Gudden et Pohl (v. p. 69) relatifs à la photo-conductibilité du ZnS phosphorescent, plus grande par l'emploi simultané de radiations bleues et rouges que par l'action des seules radiations bleues.

Pour l'effet d'extinction, n'ayant pas tracé de courbes de répartition de l'effet, je n'ai pas été amené à supposer l'existence des deux effets d'extinction, de grande et de courte longueurs d'ondes ; cette distinction ne me semble d'ailleurs pas nécessaire. Après m'être rendu compte de la sensibilité particulière du soufre par le dispositif décrit précédemment, j'ai cherché à mettre en évidence un mouvement d'agitation atomique sous l'action d'un faisceau de radiations rouges très intense dans des cristaux de soufre et de blende, en mesurant l'intensité d'un faisceau de rayons X réfléchi sur divers plans réticulaires de ces cristaux. Le résultat fut négatif. On sait d'autre part que les fréquences d'agitations atomiques déduites de l'étude, par exemple, des « rayons restants » et des formules relatives aux chaleurs spécifiques ou aux températures de fusion conduisent à admettre des fréquences de vibrations atomiques dans les cristaux de l'ordre de $5 . 10^{-12}$, alors que les fréquences des radiations, rouges par exemple, sont de l'ordre de $400 . 10^{12}$. L'idée d'une forte agitation par résonance de certains atomes sous l'action de radiations du spectre visible ou même du début de l'infrarouge ne me paraît pas devoir être retenue. M'appuyant sur des mesures de photo-conductibilité du ZnS et du S sous l'action des radiations de faibles fréquences (v. p. 71), j'ai été amené à rapporter l'effet d'extinction à un effet photo-électrique sur

l'atome du S, retrouvant ainsi indépendamment la base de l'explication donnée par Lénard à l'effet extincteur de courte longueur d'onde. J'ai proposé le mécanisme électronique simple suivant pour rendre compte de l'effet d'excitation : *les radiations extinctrices détachent des électrons des atomes du S; ces électrons, tout en restant soumis à l'attraction de l'atome du S peuvent être captés par le centre luminogène ionisé; il s'ensuit un quantum d'émission très affaibli.*

Il ne semble pas nécessaire d'admettre deux mécanismes d'extinction. Pour les faibles fréquences infrarouges, l'électron peut encore être détaché de l'atome S, mais il reste très fortement attiré par cet atome et retourne en général vers lui. Les maxima x et y signalés plus haut correspondent à des fréquences de résonances électroniques de l'atome du S. La présence constante de ces maxima dans les différents sulfures phosphorescents est un argument plus favorable à cette hypothèse qu'à celle proposée par Lénard à propos de l'extinction aux grandes longueurs d'ondes.

Les variations dans les positions de ces maxima avec les différents sulfures sont peut-être dues à la proximité des atomes du métal luminogène qui viennent influencer l'absorption des molécules du diluant voisin.

La facilité plus ou moins grande de détachement de l'électron de l'atome du S doit dépendre de la constante diélectrique de la substance d'après la théorie de la dispersion de Drude (v. note (1), p. 71).

Nous avons vu que, par élévation de température, on facilite l'extinction : les électrons sont plus faciles à détacher du S et se déplacent plus facilement. En même temps l'effet d'accélération est réduit : les électrons de phosphorescence sont moins solidement fixés dans le champ inter-ionique du diluant, leur retour est déjà plus aisé, de sorte que l'action accélératrice des radiations de faibles fréquences est moins sensible.

Remarque I. — Voici quelques faits relatifs à l'action des rayons infrarouges à la température de l'air liquide qui reçoivent une explication très directe par les mécanismes électroniques proposés.

En isolant du sulfure de zinc vert phosphorescent dans l'air liquide (à l'aide d'une lampe à mercure munie d'un filtre ultra-violet à l'oxyde de nickel, et à travers un vase Dewar non argenté), ce sulfure prend une assez belle luminosité. Si l'on sort le sulfure de l'air liquide, qu'on le laisse réchauffer (sans réinsolation), il y a une émission lumineuse très intense [Le Roux (91)], c'est un phénomène de thermoluminescence. Aux basses températures, les électrons de photoluminescence reviennent plus lentement sur leurs niveaux de départ.

Action des rayons infrarouges : 1° ZnS vert (Cu) α. Une plage de sulfure de zinc vert fut d'abord insolée aux rayons ultra-violets dans l'air liquide,

puis on supprime la lumière excitatrice ; on fait ensuite agir, à cette température, un faisceau intense de rayons infrarouges sur une partie seulement de la plage, en couvrant l'autre partie d'un cache opaque. Dans ces conditions, on « éteint » après un fort renforcement d'éclat : après réchauffement, la partie réservée par le cache paraît seule lumineuse.

D'autre part on peut placer dans l'air liquide une plage de ce même sulfure; puis, réservant une partie de la plage par un cache, on fait d'abord agir les rayons infrarouges. Enlevant ensuite le cache, on insole très légèrement aux rayons ultra-violets. Pendant cette insolation, de même qu'après réchauffement, on ne constate aucune différence dans les émissions lumineuses des deux parties. Avec l'explication proposée, les électrons photo-électriques du soufre resteraient fortement attirés vers leurs niveaux de départ, ce qui est conforme aux indications données plus haut.

2°. ZnS violet (Cu) β [1]. Je rappelle que la durée de photoluminescence de ce composé n'est que d'une courte fraction de seconde, à la température ordinaire.

Si l'on insole dans l'air liquide (à l'aide de la lampe à mercure munie du filtre à l'oxyde de nickel), ce sulfure garde une belle luminosité violette. Si on laisse réchauffer, à l'abri de la lumière excitatrice, on observe une thermoluminescence violette intense, puis une belle thermoluminescence verte, provenant sans doute de centres phosphorogènes non transformés par la calcination.

D'autre part, on peut insoler, dans l'air liquide, ce sulfure (lampe à mercure, filtre à oxyde de nickel). Puis, supprimant cette insolation, faire agir pendant quelques secondes, et toujours dans l'air liquide, le faisceau d'un arc entre charbons ayant traversé un épais condensateur de verre. Laissant réchauffer, on constate qu'il n'y a plus de thermoluminescence violette tandis que la thermoluminescence verte subsiste. Ici, en ce qui concerne les centres à photoluminescence violette, l'action excitatrice du faisceau lumineux émis par l'arc est faible (loi de Stokes), tandis que l'action extinctrice est prépondérante et s'opère par toutes les radiations visibles. Il n'en est pas de même pour les centres de photoluminescence verte.

Remarque II. — Lénard a cherché à estimer, suivant ses hypothèses personnelles, les grosseurs moléculaires des centres. D'après l'étude de l'accélération, Lénard évalue la température des centres. Puis, connaissant cette

[1] Ce sulfure peut s'obtenir par calcination prolongée à 1.300-1.400° du sulfure de zinc vert Cu, Na). En plus des centres à photoluminescence violette, il subsiste un certain nombre de centres à photoluminescence verte. D'après A. Guntz (5), les bandes α et β seraient dues respectivement à des complexes cupro- et cuprioxhydriques.

température, l'énergie incidente et la concentration en phosphorogène, il calcule fort ingénieusement la perte d'énergie d'un centre par seconde et par degré d'excès de température. On peut alors calculer, toujours dans les hypothèses de Lénard, la valeur en eau du centre, d'après la vitesse de refroidissement qui est donnée par le déclin de la phosphorescence. Lénard obtient ainsi des grosseurs extraordinairement variables; en particulier, les centres de très longues durées engloberaient plusieurs dizaines de milliers de molécules, de telle sorte « qu'à peu près toutes les molécules du CaS d'un phosphore bien préparé seraient polymérisées dans les centres ».

L'accélération dans le cas des halogènes alcalins luminescents (v. p. 34). — W. Bünger et W. Flechsig ont essayé de déterminer la répartition de l'effet d'accélération avec les halogénures alcalins luminescents par une méthode de noircissement photographique (92), pour des énergies incidentes égales [1]; ces substances ne paraissent pas présenter de manière sensible le phénomène d'extinction, tout au moins pour les faibles fréquences. Les courbes données ici se rapportent à un KCl à addition luminogène de TlCl; l'accélération concerne l'émission durable de la bande ultraviolette 300 mμ, mais la même répartition semble convenir pour la bande d'émission visible 470 mμ; les maxima I. R. sont amplifiés 8 fois.

Fig. 38.
Répartition de l'absorption, de l'émission et de l'accélération pour un KCl,TlCl.

On remarquera la complexité de la courbe d'accélération. Bünger et Flechsig signalent que les fréquences des maxima d'accélération se retrouvent comme différences entre les fréquences d'absorption et d'émission; ces différences correspondraient sur la figure aux positions notées (2, III), (2, II), (2, I), etc. Ce fait n'apparaît guère clairement que pour ce KCl, TlCl; pour d'autres halogénures alcalins, les accélérations présentent cependant toujours une forme de répartition assez analogue, alors qu'il n'existe cependant parfois qu'une seule bande d'émission (NaCl, TlCl).

[1] Cette méthode est sans doute assez imparfaite, mais elle est d'une mise en œuvre relativement facile.

Pour le KCl, TlCl, le schéma énergétique suivant rend très bien compte de la répartition de l'accélération (en admettant le niveau hypothétique IV).

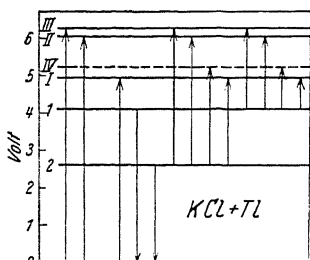



FIG. 39.
KCl, TlCl : schéma énergétique de l'accélération.

Considérons l'hypothèse habituelle de la fixation momentanée de l'électron détaché par l'excitation dans le champ inter-ionique d'une molécule du diluant; une répartition sélective de l'accélération se conçoit en admettant que cet électron se fixe ici sur certains niveaux énergétiques dans ce champ inter-ionique. Mais certaines des relations quantiques simples rapportées ci-dessus entre l'absorption d'excitation, l'émission et l'accélération ne se peuvent comprendre sans hypothèses nouvelles.

Bünger et Fleschsig ont proposé un mécanisme électronique général très hypothétique pour la fluorescence et la phosphorescence; ils reprennent en quelque sorte la conception de la phosphorescence par état métastable (v. p. 28), donnant d'ailleurs un essai de représentation de cet état. L'essentiel des idées de ces physiciens est résumé dans les schémas reproduits ici. 0,I, II, 1, 2 correspondent aux niveaux indiqués sur les courbes précédentes, 3 est hypothétique.

Absorption : un électron est amené du niveau 0 au niveau I ou II; en même temps il y a blocage du niveau 0 par un électron issu du niveau 3 (fig. 1). Puis le premier électron revient de I ou II sur 1 ou 2 (perte de Stokes) (fig. 2).

Fluorescence : en même temps que l'électron est revenu de I ou II vers 1 ou 2, le déblocage 0 vers 3 a fonctionné, par une sorte d'effet P. Auger (93). L'émission de fluorescence, 1 ou 2 vers 0, se produit alors (fig. 3).

Phosphorescence : le déblocage ne s'est pas produit (pour quelle raison ?). L'électron reste en 1 ou 2 jusqu'à ce que le déblocage se soit effectué, par effet thermique par exemple.

FIG. 40.
Mécanisme électronique général proposé par la fluorescence et la phosphorescence (Bunger et Flechsig).

Phosphorescence accélérée : sous l'action du quantum d'accélération, l'électron est ramené de 1 ou 2 vers I ou II et l'émission peut alors s'ensuivre (fig. 4).

Phosphorescence accélérée par une bande d'excitation (région 250 mμ) : l'électron de blocage est alors amené de 0 en I ou II. Il s'ensuit 2 quanta

d'émission : l'un par retour du premier électron d'excitation de 1 ou 2 vers 0; l'autre par retour de l'électron de blocage (il devrait alors se produire directement aussi l'émission I ou II → 0 ?).

Le mécanisme de Bünger et Flechsig rend évidemment compte quantativement de la répartition de l'accélération telle qu'elle apparaît sur le KCl, TlCl, d'après les mesures des mêmes physiciens; cependant on n'explique pas ainsi l'intervention des différences énergétiques 1 ou 2 avec 0. Ce mécanisme n'est pas à l'abri des objections, on en a déjà rencontré quelques-unes; mais surtout il ne permet pas de différencier la phosphorescence de la fluorescence par le critérium de l'ionisation [1]. Il est vrai qu'on ne semble pas avoir fait jusqu'ici de mesure d'effet photo-électrique sur les KCl, TlCl; mais pour les sulfures phosphorescents tout au moins le fait que l'ionisation accompagne seulement la phosphorescence semble bien établi. Il serait intéressant d'essayer de faire des mesures d'effet photo-électrique sur le KCl, TlCl; rappelons que la phosphorescence n'est excitée par les bandes II et III de très courtes longueurs d'ondes et que le rendement de phosphorescence est toujours très faible par rapport à celui de la fluorescence (v. p. 40). Notons aussi que, pour d'aussi courtes longueurs d'ondes, il doit bien y avoir une certaine absorption de la lumière par le diluant ou par le TlCl non engagé dans un complexe luminogène. Dans l'hypothèse habituelle de l'ionisation de phosphorescence, des chocs de seconde espèce favorisant cette ionisation et la phosphorescence sont alors possibles.

Les mesures de Bünger et Fleschsig montrent bien tout l'intérêt présenté par l'étude générale de la luminescence des halogénures alcalins, pour lesquels les bandes d'excitation sont exceptionnellement étroites. Mais il me semble qu'en tout état de connaissances, il est préférable de continuer à admettre en général la nécessité d'un excès d'énergie pour produire la phosphorescence (ionisation), ainsi que l'importance du champ inter-ionique, c'est-à-dire de l'état cristallin, importance qui va être précisée dans les pages suivantes.

§ IX. — Structure cristalline et luminescence. Destruction par écrasement. Noircissement photo-chimique de ZnS.

La question de la structure cristalline. — Le diluant ne doit-il pas être dans un état spécial pour que se produise la luminescence ? En parti-

[1] Pour l'excitation II et III de l'ultra-violet lointain, la fluorescence s'accompagne peut-être aussi d'ionisation. Supposant un schéma de pertes de Stokes analogue à celui de la figure ci-dessus, on pourrait admettre que cette perte de Stokes se produit par choc dans le cas de la fluorescence, tandis que dans le cas de phosphorescence, elle se produit lors de la fixation de l'électron dans le champ électronique du diluant. On expliquerait ainsi l'intervention de différences énergétiques III ou II avec 1 ou 2 dans la répartition de l'accélération, sans mécanisme de « blocage ».

culier l'état cristallin n'est-il pas nécessaire ? La méthode de Debye et Scherrer pour l'examen de la structure des poudres par l'emploi des rayons X, et aussi les examens au microscope en lumière polarisée, devraient permettre de trancher cette question. Nous allons voir que dans la plupart des cas de luminescence à l'état solide il y a structure cristalline; certains cas restent douteux, ce qui provient de la difficulté de mettre en évidence des débuts de formations cristallines dans des masses amorphes, dans les verres par exemple. Étant donné l'importance de la structure cristalline divers auteurs ont été tentés de considérer l'action spécifique de l'impureté comme une simple déformation du réseau cristallin du diluant. Cependant il est certain qu'à côté du facteur cristallisation il intervient plusieurs autres facteurs, en particulier le facteur chimique (formation de complexes). Du point de vue électronique, le facteur cristallisation peut jouer deux rôles principaux du fait de l'existence de champs inter-ioniques intenses dans le réseau : faciliter peut-être les déplacements électroniques (absorption) et ensuite retenir l'électron détaché d'un centre luminogène à l'écart de sa position normale (phosphorescence).

Nous allons d'abord considérer toute une série de cas où l'influence favorable de la cristallisation apparaît avec une grande netteté.

Voici des diagrammes Debye-Scherrer concernant divers échantillons de tungstate de chaux [E. Tiede et A. Schleede (94)] (fig. 41).

L'échantillon *a*, très peu luminescent, était obtenu par précipitation à froid; *b* précipitation à chaud; *c* la poudre devient cristalline après un certain temps; *d* calcination à 1.200°. De *a* en *d* la luminescence croît considérablement. Signalons qu'on n'ajoute pas ici d'impureté luminogène. A la température ordinaire, la luminescence est très brève, la bande d'émission fort étalée a son maximum vers 500 mμ; à partir de — 100° il y a persistance de l'émission. La purification améliore la luminescence. Les tungstates sont peut-être à rapprocher des sels d'uranyle, à moins qu'ils ne contiennent des traces d'impuretés organiques actives et difficilement éliminables, comme c'est le cas pour le borure d'azote, dont nous allons parler; mais cela paraît moins probable pour les tungstates.

Le borure d'azote luminescent a été étudié par E. Tiede, Henriette Tomaschek et M. Thimann (95). La cristallisation était suivie par les diagrammes de Debye-Scherrer et elle se trouve très améliorée par l'emploi de fondants. Seuls les échantillons nettement cristallisés sont luminescents. Ici encore on n'ajoutait pas d'impureté luminogène, mais la luminescence était due à des traces de carbone provenant d'impuretés organiques; une fois ces impuretés éliminées, il n'y a plus de luminescence, même en milieu cristallin. Le C, d'après E. Tiede, est bien un élément de choix pour s'incorporer dans le

réseau bore-azote, d'après son nombre atomique 6 intermédiaire entre celui du B 5 et de l'Az 7; mais le C rend aussi luminescent le sulfure de silicium (Si, 14 et S, 16). Le Cu 29, qui précède immédiatement le Zn, est le meilleur luminogène pour ZnS; mais il est aussi un très bon luminogène dans CaS (Ca, 20) et d'ailleurs le meilleur luminogène du CaS est le Bi 83.

L'importance de la structure cristalline apparaît aussi très clairement avec le ZnS (Cu). Le ZnS cristallise soit dans le système cubique (blende), soit dans le système hexagonal (Wurtzite); la blende est la forme stable

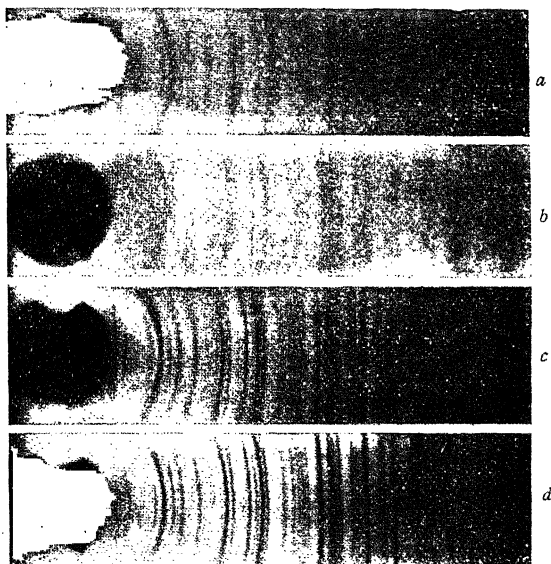



FIG. 41.
Diagrammes Debye-Scherrer
de divers échantillons de tungstate de chaux.

aux basses températures, la température de transformation en wurtzite étant aux environs de 1.000°. A. Guntz (2) obtient, dans des conditions de calcination convenables, un mélange de ces deux variétés. Les cristaux sont faciles à distinguer par éclairage en lumière polarisée, la wurtzite étant seule biréfringente. La blende a une persistance bien inférieure à celle de la wurtzite, sa fluorescence étant d'ailleurs plus vive et plus jaunâtre. E. Prévet (96) prépare du ZnS phosphorescent par la méthode d'autoréaction de Coustal (10); il observe une action très favorable de l'acide borique employé comme fondant, action qui se traduit par un diagramme de Debye-Scherrer nettement amélioré.

G. Urbain (97) avait déjà montré qu'un changement allotropique entraîne une modification sensible du spectre de phosphorescence cathodique. Le platinocyanure de baryum existe sous deux formes cristallines dont les fluorescences sous l'action de la lumière sont différentes. Le silicate de Zn synthétique donne des émissions qui varient suivant le mode de refroidissement et la forme cristalline qui en résulte [A. Schleede et A. Gruhl (98)].

D'après Lénard et ses collaborateurs (99), les sulfures alcalino-terreux luminescents ne seraient pas cependant habituellement cristallisés, mais à l'état de solutions vitreuses. De plus, si l'on arrive bien à faire à haute température des sulfures alcalino-terreux luminescents nettement cristallisés sans fondant, ces substances donneraient lieu seulement à l'émission brève *m* et non à l'émission de longue durée. Ces faits seraient en accord avec l'hypothèse des gros centres à émission de longue durée, hypothèse qui s'oppose à l'idée de réseaux cristallins nettement formés. Cependant on a obtenu des diagrammes Debye-Scherrer montrant la présence d'inclusions cristallines dans ces sulfures et l'on peut penser, contrairement aux idées de Lénard, que ces inclusions sont le siège de la luminescence; les sulfures alcalino-terreux sont des mélanges d'un excès de sulfure avec du sulfate et de l'oxyde, qui doivent gêner la cristallisation régulière du sulfure. D'autre part, pour les oxydes alcalino-terreux, la luminescence faiblit de Ca → Sr → Ba, comme la tendance à la cristallisation. BaO ne cristallise plus en présence d'un faible pourcentage en oxydes de terres rares, comme le Sm : le BaO ne peut être rendu luminescent par la présence de Sm, alors que CaO et SrO le peuvent et montrent encore une structure cristalline. Il semble bien aussi établi que l'on peut observer une phosphorescence durable avec les sulfures alcalino-terreux préparés à haute température sous pression, fondant et bien cristallisés [E. Tiede et A. Schleede (100)]. Le ZnS (Cu), sans être préparé comme il est indiqué au début de cette conférence, nettement cristallisé, est très persistant; de même le ZnS préparé par autoréaction à très haute température en l'absence de tout fondant.

La luminescence, d'ailleurs brève, des verres a peut-être aussi son siège dans des inclusions cristallines.

A. Smekal (109) considère que le métal actif se place dans le réseau comme dans une sorte de cavité. Cette idée a été reprise par E. Tiede et ses collaborateurs. E. Tiede (110) a d'abord comparé les *diamètres atomiques* du métal luminogène et du métal du diluant, le premier étant généralement inférieur au second. Mais si l'on cherche à comparer les *diamètres ioniques* comme il est normal pour les réseaux ioniques, les chiffres assez incertains d'ailleurs sont en majorité en sens inverse.

On a reproduit ici un tableau donné par E. Tiede et E. Weiss (111) où

	Sulfure	Chlorure	Sulfure et oxyde			Sulfure			Azoture		Oxyde
	Na	Na	Ca	Sr	Ba	Zn	Mg	Si	Al	B	Al
Diamètre atomique	3.72	3.72	3.93	4.27	4.37	2.65	3.19	2.35	2.86	1.94	2.86
Diamètre ionique	1.78	1.78	2.12	2.54	2.86	1.66	1.56	0.78	1.14	0.40	1.14
Diamètres :											
Bi atome			3.10	3.10	3.10		3.10				
ion			2.20*	2.20	2.20		2.20*				
Pb atome		3.49	3.49	3.49	3.49						
ion		2.64*	2.64*	2.64*	2.64						
Tl atome		3.39									
ion		2.98*									
Pt atome											2.76
ion											1.22*
Sb atome			2.87				2.87				
ion			1.80				1.80*				
Ag atome		2.88	2.88								
ion		2.26*	2.26*								
Zn atome				2.65							
ion				1.66							
Cu atome	2.55	2.55	2.55	2.55	2.55	2.55					
ion	1.92*	1.92*	1.92	1.92	1.92	1.92*					
Fe atome	2.57								2.57		
ion	1.34								1.34*		
Mn atome			2.58	2.58		2.58	2.58				2.58
ion			1.82	1.82		1.82*	1.82*				1.82*
Si atome									2.35		
ion									0.78		
C atome								1.54		1.54	
ion								0.40		0.40	

les auteurs ont précisément marqué d'astérisques les exceptions. Les diamètres sont donnés d'après V.-M. Goldschmidt. Dans ce tableau il n'est pas indiqué d'exception pour les diamètres atomiques. Cependant Lénard signale notamment que ZnS (Ag) présente une belle luminescence bleue (à basse température) et ZnS (Pb) une nette luminescence verte.

Destruction par écrasement. — La diminution très accentuée de la luminescence par pulvérisation ou pression vient appuyer l'opinion que la structure cristalline joue un rôle fort important dans les phénomènes de uminescence.

Le fait paraît général; non seulement les sulfures y sont soumis, mais encore de nombreuses substances solides luminescentes anorganiques, même lorsqu'elles sont seulement fluorescentes (platinocyanure, tungstates, etc.). Il paraît nécessaire que le luminogène fasse en quelque sorte partie du réseau; c'est ainsi que les solutions solides de substances organiques dans l'acide borique ne perdent pas leurs luminescences par écrasement.

P. Lénard et V. Klatt (101) ont les premiers commencé une étude sérieuse de la question. Ils opéraient sur leurs sulfures alcalino-terreux. L'effet est facile à mettre en évidence par simple écrasement dans un mortier et d'autant plus facilement que le sulfure est plus dur (produits à base de CaF_2 comme fondant). En même temps, ces sulfures phosphorescents perdent une couleur claire et prennent une teinte plus sombre. Par chauffage prolongé à basse température (200 à 400°, ou même parfois par très long chauffage à 100°) la luminescence réapparaît (recristallisation ?).

La couleur claire avant écrasement varie avec le métal luminogène. La couleur après écrasement est caractéristique du milieu : CaS brun rougeâtre, SrS rouge cerise, BaS verte, ZnS brunâtre. La couleur de pression n'apparaît qu'après insolation pendant quelques instants du produit écrasé, tandis que la modification de luminescence accompagne directement l'écrasement, qui détruit les centres luminogènes. La coloration régresse par irradiation en grandes longueurs d'ondes, mais non la destruction des centres. On peut ainsi considérer trois modifications : 1° modification encore incolore; 2° modification colorée; 3° modification décolorée.

Pour l'étude on prendra des sulfures très durs (addition de CaF^2). Le mieux est une pulvérisation au mortier d'agate, mais on peut encore opérer par très forte pression à la presse hydraulique, à sec; la compression dans de l'huile de vaseline n'apporte pas de changement. A. Guntz (2) comprime à sec à 6.000 Kg par cm^2 du ZnS (Cu) et examine ensuite au microscope la luminescence sous excitation ultra-violette. Les cristaux qui se sont fragmentés ont un éclat plus faible que les cristaux voisins qui sont restés

intacts. Au microscope les cristaux sont vus individuellement et l'influence de la diminution de transparence ou de taille est très réduite. Les cristaux possèdent, soit la luminescence normale, soit une luminosité faible de même ordre pour tous les fragments. Ainsi, dans un cristal que l'on écrase, la luminosité de presque tous les centres disparaît simultanément. Ceci peut être attribué à une sensibilité particulière des centres à l'écrasement, ou encore par exemple à la disparition d'une sorte de tension générale du cristal qui favoriserait l'émission lumineuse.

Les émissions de courtes ou de longues durées d'un même sulfure alcalino-terreux sont réduites dans le même rapport par l'écrasement [H. Kuppenheim (102)]. Dans les conceptions de Lénard, il faudrait admettre que les centres très volumineux de longue durée ne sont pas plus sensibles à l'écrasement que les centres de petits volumes.

P. Lénard et K. Göggel (1) ont étudié l'effet photo-électrique extérieur sur les sulfures alcalino-terreux détruits par pression. Les trois modifications signalées ci-dessus se comportent différemment. L'effet photo-électrique normal (v. p. 59) sur la modification colorée est à peu près de l'ordre de grandeur de l'effet présenté avant l'écrasement; il est cependant plus faible et on peut d'ailleurs l'augmenter par le chauffage de recristallisation. Mais les maxima *d* d'effet photo-électrique ont sensiblement disparu. Il ne reste que la répartition normale *u* de l'effet, affaiblie. Si le sulfure n'a pas été additionné de luminogène, l'effet sur la modification colorée tombe à moins du $\frac{1}{30}$, même en présence de fondant.

La première modification (non encore colorée) présente un effet photo-électrique bien plus élevé, cet excès d'effet est momentané et lié à la séparation d'une quantité déterminée d'électrons. Les sulfures purs et ceux à luminogènes donnent également cet effet momentané. Il semble donc que, par écrasement, il apparaît dans le diluant des électrons faciles à séparer, mais une fois pour toutes. Ensuite il ne reste plus que l'effet normal décrit ci-dessus. Notons que l'effet photo-électrique momentané ne se produit pas si on insole auparavant avec un faisceau de lumière rouge intense, ce qui montre bien que ces électrons étaient faciles à libérer.

L'effet photo-électrique sur la troisième modification (décolorée) ne montre pas l'effet considérable de début, l'excès d'électrons facilement détachables n'apparaît plus; l'effet photo-électrique est d'ailleurs plus petit que pour la modification colorée.

Noircissement photo-chimique de ZnS. — La lumière produit sur le ZnS un remarquable effet de noircissement qui a été étudié par de nombreux

expérimentateurs, sur le ZnS phosphorescent et sur le ZnS ordinaire constituant la base de certaines peintures blanches (lihopone). Les sulfures alcalino-terreux ne semblent pas présenter cet effet.

Bien qu'il n'y ait pas à première vue de lien entre la luminescence et le noircissement, nous allons voir que les centres luminescents facilitent le noircissement.

Le noircissement est dû à la libération de Zn métallique, que l'on a pu caractériser par réaction microchimique; il ne se produit qu'en présence d'humidité. Il y a principalement décomposition photo-catalytique du ZnS en ses éléments en présence d'eau [A. Job et G. Emchswiller (104)].

P. Lénard (1), A. Schleede (103) ont étudié la répartition spectrale de l'action photochimique. Il semble que l'on doive considérer deux régions spectrales dans l'ultra-violet.

1° $\lambda < 0^{\mu},32$ (ultra-violet du quartz). Le noircissement est rapidement visible pour tous les ZnS phosphorescents ou non, à condition qu'ils aient été amenés sous forme cristalline. La blende noircit moins facilement que la wurtzite; le noircissement ne se produit pas avec les sulfures pulvérisés.

2° $\lambda > 0^{\mu},32$ (ultra-violet du verre). Le noircissement est moins intense que dans l'ultra-violet de plus courtes longueurs d'ondes. Il dépend nettement de la présence des traces de métaux lourds (Cu) et des fondants. Les maxima d'excitation *d* de la phosphorescence de longue durée se signalent par un plus fort noircissement. Le noircissement suit les variations de la luminescence et de l'hygroscopicité. Cette hygroscopicité est due au chlorure de zinc. Si on la diminue par un lavage soigné, le noircissement devient moins rapide, la luminescence restant inchangée; il faut d'ailleurs que ce chlorure de zinc ait été calciné avec le sulfure et soit ainsi incorporé dans le réseau cristallin. La blende paraît toujours moins sensible que la wurtzite et les sulfures pulvérisés ne noircissent pas. Les ZnCdS (Cu) sont particulièrement sensibles [Guntz]; rappelons que la présence de Cd déplace aussi les régions d'excitation du ZnS (Cu) vers les plus grandes longueurs d'ondes.

Ainsi donc, pour l'ultra-violet du verre, la réaction photochimique de noircissement doit intéresser un assemblage moléculaire photosensible qui peut être le centre luminescent lui-même, l'humidité intervenant dans la décomposition.

L'ultra-violet de plus courte longueur peut réagir sur un groupement moléculaire plus simple, sans doute sur les molécules mêmes du diluant en assemblage cristallin, et toujours en présence d'eau.

BIBLIOGRAPHIE

On trouve d'excellentes bibliographies :

1° Jusqu'en 1908, dans KAYSER : *Handbuch der Spectroscopie*, t. IV, Leipzig, 1908.

2° De 1908 à 1927, dans le remarquable ouvrage P. PRINGSHEIM : *Fluorescenz und Phosphorescenz*. Springer, éd., Berlin. III[e] édition, 1928 (357 p.).

3° De 1906 à 1912, dans le *Bulletin of the National Research Council* : « Luminescence », Washington, 1923.

1. P. LÉNARD et V. KLATT. — *Ann. der Phys.*, 38, 654, 1904.
   Pour les nombreuses publications de LÉNARD et de ses collaborateurs, on pourra se reporter à P. LÉNARD, F. SCHMIDT et R. TOMASCHEK : *Handbuch der Experimentalphysik* (Wien, Harms) : *Phosphorescenz-Fluorescenz*, t. I et II, 1928 (1.544 p.). L'exposé de leurs travaux y est fort complet.
2. A.-A. GUNTZ. — *Thèse Paris*, 1925.
2 *bis*. A.-A. GUNTZ. — Conférence à la Société chimique de France. *Bulletin* de 1926.
3. R. TOMASCHEK. — *Ann. der Phys.*, **65**, 189, 1921.
4. A. SCHLEEDE et H. GLANTZKOW. — *Zeit. f. phys. Chem.* **106**, 37, 1923.
5. A.-A. GUNTZ. — Assoc. Franc. pour avanc. des Sciences, Alger, 1930.
6. R. HILSCH. — *Zeit. f. Phys.*, **44**, 860, 1927.
7. E. TIEDE. — *Ber. d. deutsch. chem. Gesell.* **53**, 2214, 1920.
8. G. URBAIN. — Conférence parue au *Bull. Soc. chim.*, 1910.
9. WAGGONER. — *Phys. Rev.*, **13**, 6, 1910.
10. R. COUSTAL. — *Thèse Paris*, 1930.
10 *bis*. R. COUSTAL. — *C. R.*, **196**, 1306, 1933.
11. Ed. BECQUEREL. — *La Lumière*, Paris, 1868.
12. WIEDEMANN et G.-C. SCHMIDT. — *Ann. der Phys.*, 1895.
13. A. DEBIERNE. — *C. R.*, 1906.
14. J. PERRIN. — *Annales de Phys.*, **11**, 5, 1919.
15. P. LÉNARD et Sem SEELAND. — *Ann. der Phys.*, **28**, 476, 1909.
16. Maurice CURIE. — *Thèse Paris*, 1923, et *Journ. de Phys.*, **5**, 65, 1924.
17. W.-E. PAULI. — *Ann. der Phys.*, **34**, 750, 1911.
17 *bis*. A. GUNTZ. — *C. R.*, **177**, 478, 1923.
17 *ter*. O. SCHELLENBERG. — *Ann. der Phys.*, **87**, 677, 1928.
18. C.-A. PIERCE. — *Phys. Rev.*, **30**, 663, 1910.
19. E.-L. NICHOLS. — *Phys. Rev.*, **56**, 258, 1917.
20. E.-L. NICHOLS, H.-L. HOWES, D.-T. WILBER. — Publication n° 384 de la Carnegie Institution, Washington, 1928.
21. P. PRINGSHEIN. — *Fluorescenz und Phosphorescenz.*, Springer, éd., Berlin, III[e] éd., 1928.
22. T. TANAKA. — *Journ. Opt. Soc. Ann.*, **8**, 287, 1921.
23. E. TIEDE et A. SCHLEEDE. — *Chein. Ber.*, **53**, 1721, 1920.
24. MORSE. — *Astrophys. Journ.*, 1905.
25. A. GRUHL. — Diss., Berlin, 1923 (306).
26. A. KARL. — *C. R.*, **194**, 1743, 1932.
27. H. DUBOIS et G. ELIAS. — *Ann. der Phys.*, **35**, 617, 1911.
28. P. LÉNARD, H. KAMERLINGH-OMES et W. PAULI. — *Comm. Leyde*, n° 111, 1909.
29. Maurice CURIE. — *C. R.*, **179**, 105, 1924.
30. R.-W. WOOD. — *Phil. Mag.*, 1906.
31. F. PERRIN. — *Thèse Paris*, 1929.

32. B. Gudden. — *Phys. Zect.*, **24**, 465, 1923.
33. F. Schmidt et W. Zimmermann. — *Ann. der Phys.*, **82**, 193, 1927.
34. J.-V. Kowalsky. — Journ. *Le Radium*, p. 56, 1910.
35. R.-W. Wood et F.-L. Mohler. — *Phys. Mag.*, **37**, 456, 1919.
36. P. Lénard. — *Ann. der Phys.*, **31**, 642, 1910.
37. F. Schmidt. — *Ann. der Phys.*, **64**, 713, 1921; **74**, 362, 1924; **83**, 213, 1927.
38. B. Walter. — *Phys. Zeit.*, **13**, 6, 1912.
39. Maurice Curie. — *C. R.*, **194**, 1566, 1932.
40. R. Hilsch. — *Zeit. für. Phys.*, **44**, 860, 1927.
41. W. Bünger. — *Zeit. für. Phys.*, **66**, 311, 1930.
42. W. Bünger et W. Flechsig. — *Zeit. für Phys.*, **67**, 42, 1931 et **69**, 637, 1931.
43. H. Lorentz. — *Zeit. für Phys.*, **46**, 558, 1928.
44. W.-V. Meyeren. — *Zeit. für Phys.*, **61**, 321, 1930.
45. S. Kyropoulos. — *Zeit. für anorg. Chim.*, **154**, 308, 1926 et *Zeit. für Phys.*, **63**, 849, 1930.
46. H. Fromherz et W. Menschik. — *Zeit. für Phys. Chem.*, **3**, 1, 1929.
47. Sanakula. — *Zeit. für Phys.*, **45**, 1, 1927.
48. C.-E. Mendenhall et R.-W. Wood. — *Phil. Mag.*, **30**, 316, 1915.
49. S.-J. Wawilow. — *Zeit. für. Phys.*, **22**, 266, 1924.
50. S. Szczenioncski. — *Tr. Inst. Phys.*, Varsovie, 28, 1927.
51. F. Perrin. — *Annales de Phys.*, **17**, 284, 1932.
52. Maurice Curie et J. Saddy. — *C. R.*, **194**, 2040, 1932.
53. J. Perrin. — *C. R.*, **177**, 469, 1923.
54. H. Becquerel. — *Journ. de Phys.*, **1**, 137, 1892.
55. E.-L. Nichols et E. Merritt. — *Phys. Rev.*, **22**, 284, 1906.
56. E. Ives et M. Lukiesh. — *Phys. Rev.*, **34**, 156, 1912.
57. W. Bünger et W. Flechsig. — *Zeit. für Phys.*, **67**, 42, 1931.
58. Elster et H. Geitel. — *Wied. Ann.*, **38**, 507, 1889; **44**, 722, 1891; **52**, 453, 1894.
59. P. Lénard et Sem Seeland. — *Ann. der Phys.*, **28**, 476, 1909.
60. K. Göggel. — *Ann. der Phys.*, **67**, 301, 1922.
61. H. Göthel. — *Ann. der Phys.*, 1931, 865.
62. Maurice Curie. — *C. R.*, **178**, 2244, 1924 et **179**, 105, 1924.
63. Pohl et Pringsheim. — *Ber. der deutsch. phys. Gesel.*, 1913.
64. E. Merritt. — *Journ. Opt. Soc.*, **12**, 613, 1926.
65. L. Brüninghans. — *C. R.*, **149**, 1375, 1909.
66. J.-V. Kowalsky et G. Garnier. — *C. R.*, **145**, 391, 1907.
67. J. Ewles. — *Proc. Roy. Soc.*, London, **129**, 509, 1930.
68. Hallwachs. — *Wied. Ann.*, **37**, 666.
69. Schmidt. — *Wied. Ann.*, **64**, 708, 1898.
70. N. Rhode. — *Wied. Ann.*, **19**, 935, 1906.
71. J. Stark et W. Steubing. — *Phys. Zeitsch.*, **9**, 481 et 661, 1908.
72. W.-E. Pauli. — *Ann. der Phys.*, **40**, 677, 1913.
73. P. Vaillant. — *C. R.*, **154**, 867, 1912.
74. B. Gudden et R. Pohl. — *Zeit. für Phys.*, **3**, 8, 1920; **4**, 206, 1921; **16**, 170, 1923; **21**, 1, 1924.
75. E. Rupp. — *Ann. der Phys.*, **70**, 391, 1924.
76. E. Rupp. — *Ann. der Phys.*, **78**, 505, 1925.
77. F. Schmidt. — *Ann. der Phys.*, **44**, 492, 1924.
78. Maurice Curie. — *C. R.*, **174**, 550, 1922.
79. W.-C. Röntgen et A.-F. Ioffé. — *Ann. der Phys.*, **41**, 449, 1913; **64**, 1, 1921.
80. Z. Gyulaï. — *Zeit. für Phys.*, **31**, 296, 1925; **33**, 201, 1925.

81. A. GOLDMANN. — *Ann. der Phys.*, **27**, 449, 1908.
82. M. VOLMER. — *Ann. der Phys.*, **40**, 775, 1913.
83. H. SOULAN. — *C. R.*, **172**, 581, 1921.
84. B. GUDDEN et R. POHL. — *Zeit. für Phys.*, **1**, 365, 1920.
85. E. BREUNIG. — *Ann. der Phys.*, **11**, 863, 1931.
86. C. GUTTON. — *C. R.*, **138**, 568, 1904.
87. A. DAHMS. — *Ann. der Phys.*, **13**, 447, 1904.
88. E. IVES et M. LUKIESCH. — *Astroph. Journ.*, **34**, 173, 1911.
89. W. HAUSSER. — *Dissert Heidelberg*, 1913.
90. E. RUPP. — *Dissert Heidelberg*, 1912 et *Ann. der Phys.*, **72**, 81, 1923.
91. LE ROUX. — *C. R.*, **140**, 84 et 239, 1905.
92. W. BÜNGER et W. FLECHSIG. — *Zeit. für Phys.*, **69**, 637, 1931.
93. P. AUGER. — *C. R.*, **180**, 65, 1925.
94. E. TIEDE et A. SCHLEEDE. — *Zeit. f. Elektrochem.*, **29**, 305, 1923.
95. E. TIEDE et H. TOMASCHECK. — *Zeit. f. Elektrochem.*, **29**, 303, 1923.
E. TIEDE et M. THIMANN. — *Chem. Ber.*, **59**, 1706, 1926.
96. E. PRÉVET. — *Journ. de Chim. Phys.*, **28**, 470, 1931.
97. G. URBAIN. — *Introduction à la spectrochimie*, Hermann, éd., 1911.
98. A. SCHLEEDE et A. GRUHL. — *Chim. Zeit.*, **60**, 427, 1923.
99. P. LÉNARD. — *Handbuch der experimen. Physik. Phosphorescenz*, t. II, p. 888.
100. E. TIEDE et A. SCHLEEDE. — *Berich. d. deutschen chem. Gesel.*, **53**, 1717, 1920.
101. P. LÉNARD et V. KLATT. — *Ann. d. Phys.*, **12**, 439, 1903.
102. H. KUPPENHEIM. — *Ann. d. Phys.*, **70**, 113, 1923.
103. A. SCHLEEDE. — *Zeit. f. Phys. Chim.*, **106**, 386, 1923.
104. A. JOB et G. EMSCHWILLER. — *C. R.*, **177**, 313, 1923.
105. A.-H. WILSON. — *Proceed. Roy. Soc.*, **133**, 458, 1931; **134**, 277, 1931 et *Nature*, 17 décembre 1932.
106. O. DEUTSCHBEIN. — *Zeit. für Phys.*, **77**, 489, 1932.
107. M.-N. SAHA et S.-C. DEB. — *Nature*, mars 1931.
108. H.-E. WHITE. — *Phys. Rev.*, **33**, 672, 1929.
109. A. SMEKAL. — *Como*, 1927, Bologna.
110. E. TIEDE. — **44**, 860, 1927.
111. E. TIEDE et E. WEISS. — *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, **2**, 364, 1932.
112. R. TOMASCHEK et O. DEUTSCHBEIN. — *Nature*. 1933.

CHAPITRE II

LUMINESCENCE CATHODIQUE

§ I. — Luminescence et excitation cathodique.

Excitation cathodique. — Action des rayons cathodiques sur la conductibilité des substances luminescentes. — Extinction de la luminescence par les rayons cathodiques.

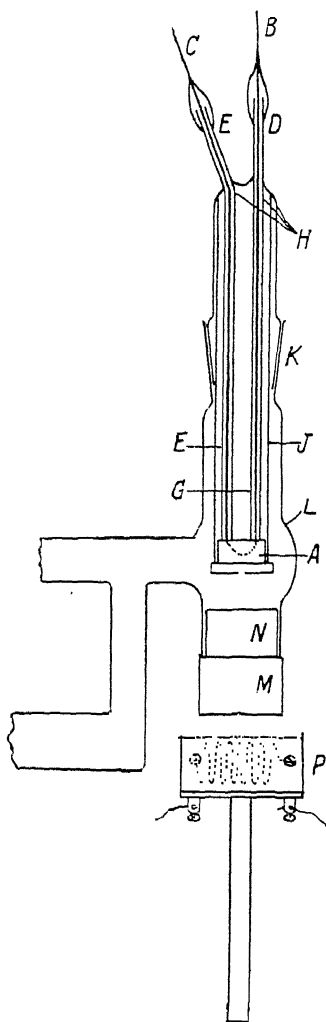



FIG. 42.
Excitation de la luminescence par les rayons cathodiques de haut voltage.

L'excitation cathodique. — Les rayons cathodiques provoquent une luminescence très intense des solutions solides anorganiques photoluminescentes. Les bandes d'émission sont en général sensiblement les mêmes que celles observées par excitation au moyen des rayons ultra-violets, les rapports d'intensité entre les différentes bandes étant le plus souvent modifiés. Parfois, surtout avec les terres rares, il peut apparaître de nouvelles bandes ou lignes d'émission.

En ce qui concerne l'étude des phénomènes de luminescence, il est souvent commode d'observer la luminescence produite par des rayons cathodiques suffisamment rapides pour pouvoir sortir d'un tube à émission électronique. On a reproduit ici un tube utilisé au Laboratoire Lénard (1). L'orifice de la pièce métallique M est garni d'une feuille d'aluminium de 2/1.000 de mm. d'épaisseur. On emploie, par exemple, 35.000 volts ($v = \frac{c}{3}$, c vitesse de la lumière). La substance est placée sur le plateau P que l'on peut éventuellement chauffer.

Pour les voltages de l'ordre de quelques milliers de volts, il faut mettre le produit à l'intérieur du tube, ce qui oblige à vider à nouveau après chaque changement de substance. Comme il est nécessaire d'avoir une certaine pénétration des rayons cathodiques dans la substance, on n'utilise guère les tensions inférieures à 1.000 v. On décrira plus loin (p. 110) un tube de ce type récemment utilisé au Laboratoire Siegbahn pour la mesure précise des longueurs d'ondes d'émission; l'emploi de tensions de quelques milliers de volts permet les bombardements prolongés nécessaires pour la spectrographie.

Voici, d'après Lénard, des bandes qui apparaissent plus intenses par excitation cathodique (vitesses pas trop petites) que par photo-excitation *d*. Dans la deuxième colonne se trouvent des indications correspondantes pour l'émission de ces bandes par photo-excitation; le plus souvent ce sont des bandes de phosphorescence « froides » en photo-excitation, c'est-à-dire ne présentant déjà plus qu'une courte persistance à la température ordinaire. L'excitation cathodique de dureté moyenne donne une luminescence forte mais d'assez brève durée (quelques secondes à quelques minutes); cette persistance semble croître avec la vitesse des rayons cathodiques.

I		II
CaS Cu	α	2e bande principale d'émission durable.
CaS Mn	β	Bande froide.
CaS Bi	β	Bande chaude (verte); est aussi plus intense que par excitation au moyen de l'ultra-violet lointain.
CaS Bi	γ	Bande froide.
CaS Ni	β	—
SrS Zn	β	—
SrS Mn	β	—
SrS Bi	γ	—
BaS Cu	α	Bande principale, émission durable.
ZnS Cu	δ	Bande froide (orange)
ZnS Mn	γ	Bande froide.

Dans les cas d'émission de bandes qui sont très persistantes en photo-excitation (BaS Cu α), la persistance en excitation cathodique est bien plus brève.

L'intensité lumineuse pendant le bombardement cathodique des sulfures alcalino-terreux peut être approximativement représentée par la relation

$$I = A.Q.(V - V_0)$$

A constante caractérisant la bande. Q intensité du rayonnement cathodique (quantité d'électricité incidente par seconde). Cette proportionnalité avec Q ne convient plus pour les trop fortes valeurs de Q; on sait qu'il en est de même en photo-excitation pour les corps phosphorescents. V_0 voltage d'apparition de la luminescence. V voltage appliqué pendant l'observation. Cette formule convient le plus souvent jusqu'à 5.000 volts environ ($v = 0{,}14\ c$). Si V est plus grand, la croissance est moins rapide que ne le veut la loi; pour $v = \frac{c}{3}$, I est compris entre $\frac{1}{10}$ et $\frac{1}{100}$ de la valeur calculée et, pour les encore plus grandes vitesses (rayons β), l'intensité décroît. Pour Lénard, la séparation d'électrons du métal actif, cause de la phosphorescence cathodique, serait due à un rayonnement cathodique secondaire et non au rayonnement direct; cette ionisation secondaire est peu intense le long d'un certain trajet avec les rayons très rapides. Mais, comme les rayons cathodiques sont très absorbables, il semble cependant qu'il faudrait comparer les ionisations le long des trajets entiers.

L'expression $\frac{I}{Q.V}$ est proportionnelle au rendement énergétique de l'émission lumineuse pendant l'excitation. Calculant avec les unités voulues on trouve qu'environ 1/6 de l'énergie d'un rayonnement cathodique de quelques milliers de volts se transforme en énergie lumineuse dans le CaS Bi normal [W. Ernst (2)]. Ce rendement décroît encore pour des rayons cathodiques rapides; pour une vitesse de l'ordre de $\frac{c}{3}$, le rendement lumineux pendant l'excitation n'est plus que de $\frac{1}{10}$. Il y a donc d'importantes pertes d'énergie, probablement sous forme thermique en définitive.

Si l'on mesure la somme de lumière accumulée, on constate qu'il est assez facile d'arriver à l'excitation à refus en prolongeant la durée d'excitation et utilisant d'assez fortes intensités de rayonnement cathodique; Lénard mesurait les sommes de lumière 10 secondes après la fin de l'excitation. La pénétration de l'excitation serait dans les sulfures de l'ordre de $\frac{1}{100}$ de mm. pour les rayons cathodiques $v = \frac{c}{3}$, soit pratiquement environ de $\frac{1}{10}$ de la pénétration de l'excitation avec l'arc au fer. Ceci explique le fait que, pour une couche épaisse de substance, la somme de lumière par excitation cathodique à refus (luminescence persistante) est plus faible que pour la photo-excitation.

La conductibilité de la plupart des diélectriques est modifiée par l'action des rayons cathodiques. Pour les substances phosphorescentes, E. Rupp (3)

a montré qu'une partie de *l'accroissement de conductibilité* est en relation avec la luminescence. Rupp mesurait l'augmentation de conductibilité d'une couche de sulfure remplissant une rainure, sur l'action des rayons cathodiques de 30.000 volts. Avec les sulfures phosphorescents, l'augmentation limite de conductibilité n'est atteinte qu'après un certain temps, lorsqu'on a obtenu l'excitation à saturation. Les courbes reproduites concernent un CaS non phosphorescent et un CaS Bi à longue durée de phosphorescence (faible concentration en Bi). Tension 300 v/cm.

Ceci est évidemment favorable à l'hypothèse d'ionisation dans la phosphorescence.

Il n'y a pas de conductibilité résiduelle après excitation cathodique pour les sulfures alcalino-terreux; le ZnS garde par contre une conductibilité résiduelle disparaissant après un repos prolongé.

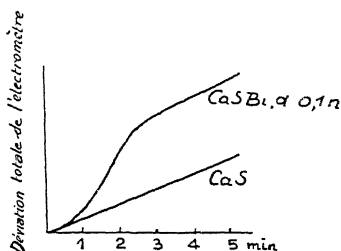



FIG. 43.
Conductibilités de sulfures sous l'action des rayons cathodiques.

Extinction par les rayons cathodiques. — Simultanément avec l'effet d'excitation, les rayons cathodiques produisent un effet d'extinction sur les sulfures phosphorescents. Ce dualisme d'actions apparaît aussi avec les rayons ultra-violets et l'effet extincteur (tilgung) est alors très probablement dû à un détachement d'électrons des atomes de soufre (v. p. 85).

Pour mettre en évidence l'effet d'extinction, on étend le sulfure phosphorescent en couche suffisamment mince pour être traversée par les rayons cathodiques. On constate qu'à l'excitation à refus, la somme de lumière est inférieure à celle qui est obtenue en photo-excitation, en moyenne les $\frac{8}{10}$ pour différents sulfures [R. Stadler (4)]; cependant il y a déjà un effet extincteur en photo-excitation. L'effet extincteur cathodique pourrait peut-être se retrouver sur des substances luminescentes très diverses. D'autre part il ne semble pas que les rayons cathodiques produisent un effet d'accélération de l'émission, effet facile à constater avec les rayons rouges et infrarouges.

Le mode normal d'émission de luminescence consiste en un retour de l'électron détaché du groupement luminogène par l'excitation cathodique directe ou par un électron secondaire. A côté de ce mode normal, Lénard envisage un autre mode d'émission qu'il désigne sous le nom d'« extinction avec émission de lumière » (leuchtende Tilgung). Ce mode consisterait en la

rentrée dans le groupement excité non plus de l'électron détaché du groupement luminogène par l'excitation, mais d'un autre électron détaché du S par exemple; certaines de ces rentrées s'effectueraient avec émission de lumière au lieu d'amener l'extinction réelle envisagée jusqu'à présent.

Voici une des expériences sur lesquelles s'appuie Lénard. On prend un CaS Bi α à faible luminescence brève et à relativement forte persistance. On excite à saturation cette phosphorescence par la région d'excitation d_1 (420 mμ). Faisant maintenant agir simultanément avec l'excitation d_1 des rayons cathodiques ou des rayons ultra-violets de courtes longueurs d'ondes, on constate que l'éclat sous la double excitation augmente. Cette augmentation d'éclat serait due à la rentrée dans les centres *d* excités des nouveaux électrons détachés du S. Pour Lénard, c'est à ce mode d'émission que correspondrait l'émission *u* (c'est-à-dire par excitation ultra-violette) dont nous avons parlé dans la première partie de cette conférence. Lénard conclut que, dans sa théorie des centres, il n'y a pas lieu d'envisager des centres spéciaux *u*. Il explique par ce mécanisme le fait que cette émission *u* a une durée d'autant plus courte qu'on s'éloigne dans l'ultra-violet vers les petites longueurs d'ondes, l'extinction instantanée avec émission devenant de plus en plus fréquente.

Dans l'expérience rapportée ci-dessus, on doit supposer qu'il a été vérifi- que la somme de lumière d'émission de longue durée a diminué parallèlement au renforcement d'éclat. Un mécanisme de simple extinction expliquerait d'ailleurs cette diminution. Le renforcement d'éclat pourrait peut-être provenir de l'excitation de centres non atteints dans l'excitation d_1 « à refus ». Il semble aussi que le fait de la durée moins grande de l'émission *u* pour une excitation de très courte longueur d'onde puisse se concevoir par une probabilité plus grande du processus de simple extinction par ces mêmes radiations, les électrons du S étant alors plus écartés de leurs niveaux de départ.

On peut objecter au nouveau mode d'émission envisagé par Lénard, que le spectre d'émission serait fort probablement différent du spectre normal, en particulier il faudrait s'attendre à un étalement vers le rouge (1); il n'y a pas d'effet photo-électrique extérieur sensible avec les sulfures sans luminogènes sous l'action des rayons ultra-violets appartenant à des régions avec lesquelles on peut constater par ailleurs une émission *u*; ceci montre que les électrons écartés de l'atome de S restent soumis au champ de force de cet atome perturbé. L'existence d'une « extinction avec émission de lumière » importante semble très problématique.

(1) Cette objection n'est évidemment plus valable si l'émission lumineuse résulte d'un simple renversement de spin.

Rappelons ici l'hypothèse qui attribue les émissions de très longues durées d à des chocs de seconde espèce (v. p. 33).

Rubis. — L'émission est la même qu'en photo-excitation; en particulier il y a émission intense des lignes R_1 et R_2 (de résonance).

J. Rossignol (5) a étudié l'influence de la vitesse des rayons cathodiques excitateurs sur la loi de décroissance de la luminescence de divers échantillons de rubis dont les teneurs en Cr_2O_3 variaient entre 0,1 et 10 %. Par excitation cathodique on observe une certaine persistance de l'émission du rubis. Pour la concentration de 0,1 % par exemple, on pouvait faire des mesures pendant quelques minutes après la fin de l'excitation; pour la concentration de 10 %, la décroissance est trop rapide pour pouvoir être suivie. La loi de décroissance tend asymptomatiquement vers la loi de Becquerel

$$I = \frac{1}{(a + bt)^2} \qquad \text{ou} \qquad \frac{1}{\sqrt{I}} = a + bt$$

mais cette loi n'est pas valable dans les premières secondes suivant la fin de l'excitation. Pour une même concentration, si on fait varier la vitesse des rayons cathodiques (V variant de 19.000 à 25.000 volts), b est sensiblement constant mais a varie en raison inverse de V. D'autre part b est minimum pour la concentration de 0,5 % en Cr_2O_3, ce qui correspond à un optimum de durée de la phosphorescence. Mais, comme le fait observer J. Rossignol, il y a absorption par résonance dans les couches superficielles de la substance de l'émission provenant des couches plus profondes, ce qui rend incertaine l'interprétation des résultats. On peut cependant retenir qu'ici encore la durée de l'émission décroît aux fortes concentrations en luminogène. Les fortes concentrations s'opposent à l'ionisation (v. p. 62).

§ II. — Spectres de luminescence cathodique.

Luminescence cathodique des terres rares. Substances luminescentes mixtes. Luminescence cathodique des verres.

La question des intervalles de fréquence constants. — La question de la structure des bandes d'émission de luminescence des solutions solides anorganiques s'est posée à la suite des travaux de Nichols (6) sur les bandes d'émission de photoluminescence (v. p. 13). Ces travaux ont été repris et considérablement développés par T. Tanaka (7), qui observait la luminescence cathodique.

Dans les expériences de T. Tanaka, les rayons cathodiques étaient généralement produits sous une tension de 4.000 volts. On traçait la courbe des

intensités relatives de luminescence en fonction de la longueur d'onde, les intensités étant évaluées par comparaison avec le spectre d'émission d'une petite lampe à filament de tungstène. Les lectures spectrophotométriques portaient le plus souvent sur un intervalle de l'ordre de 20 Å.

FIG. 44.
Emission d'un carbonate de calcium contenant de l'oxyde de samarium.

Voici quelques-unes des courbes obtenues (fig. 44, 45 et 46).

Tanaka, examinant l'émission de luminescence cathodique pour 129 solutions solides très diverses contenant 42 métaux actifs différents, donne les conclusions suivantes :

Chaque bande de luminescence se compose en réalité d'une ou plusieurs séries de lignes ou de bandes, qui peuvent d'ailleurs se recouvrir partiellement. Les différents termes de chaque série correspondent à un intervalle

FIG. 45.
Émission d'une willémite synthétique formée par du silicate de zinc et de l'oxyde de manganèse.

de fréquences constant. Chaque métal actif présente dans la plupart des cas deux, parfois quatre, rarement une ou trois séries caractéristiques. Les valeurs des intervalles de fréquences seraient complètement indépendantes du diluant. Tanaka admet aussi que les fréquences elles-mêmes ne dépendent

pas du diluant; mais les intensités relatives des diverses bandes individuelles d'un même métal pourraient varier avec le diluant, ce qui expliquerait les nombreuses affirmations de la variation de la fréquence avec le diluant. Cette explication paraît difficile à soutenir; nous donnerons plus loin un exemple des résultats à ce sujet obtenus par G. Urbain.

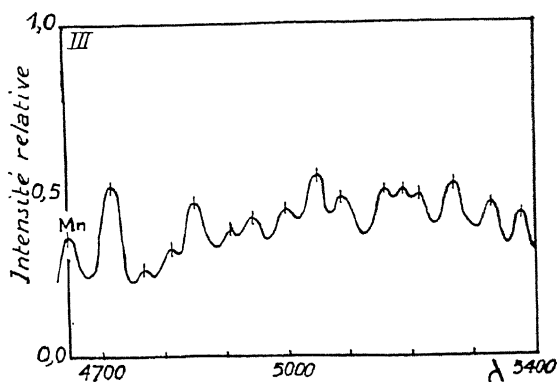



Fig. 46.
Émission d'un fluorure de calcium contenant de l'acide molybdique.

On a reproduit ici, d'après Tanaka, un tableau concernant l'émission du cuivre en solution solide dans CaS, SrS, BaS, dans un mélange mixte de ces sulfures, dans $CaSO_4$, $MgSO_4$.

CUIVRE. 2 séries à même intervalle, 34.

Série I		Série II	
λ	$\frac{1}{\lambda} \times 10^7$	λ	$\frac{1}{\lambda} \times 10^7$
6309	1585	6242	1602
6177	1619	6112	1636
6050	1653	5988	1670
5928	1687	5869	1704
5811	1721	5754	1738
5698	1755	5643	1772
5590	1789	5537	1806
5485	1823	5435	1840
5385	1857	5336	1874
5288	1891	5241	1908
5195	1925	5149	1942
5105	1959	5060	1976
5018	1993	4975	2010
4933	2027	4892	2044
4852	2061	4812	2078
4773	2095	4735	2112
4697	2129	4660	2146
4623	2163	4587	2180
4552	2197	4517	2215
4482	2231		

Les terres rares donneraient lieu aussi à de telles séries. Comme nous l'avons déjà fait observer, il est normal de chercher à rapporter l'existence de ces séries à des états d'oscillation du réseau. Mais ces états sont mal quantifiés alors que les raies d'émission des terres rares sont souvent très étroites.

SAMARIUM. Dans $CaCO_3$, CaF_2, BaS, SrS, 2 séries ; intervalles 16,7 et 20,8.

Série I

λ	$1/\lambda \times 10^7$
6336	1578.4
6269	1595.1
6204	1611.8
6141	1628.5
6078	1645.2
6017	1661.9
5957	1678.6
5899	1695.3
5841	1712.0
5785	1728.7
5729	1745.4
5675	1762.1
5622	1778.8
5569	1795.5
5518	1812.2
5468	1828.9
5418	1845.6
5370	1862.3
5322	1879.0
5275	1895.7
5229	1912.4
5183	1929.2
5139	1945.9
5095	1962.6
5052	1979.3
5010	1996.0
4968	2012.7
4928	2029.4
4887	2046.1
4848	2062.8
4809	2079.5
4780	2096.2
4733	2112.9
4696	2129.6
4659	2146.3
4623	2163.0
4588	2179.7

Série I

λ	$1/\lambda \times 10^7$
4553	2196.4
4519	2213.1

Série II

λ	$1/\lambda \times 10^7$
6278	1592.9
6197	1613.7
6118	1634.5
6041	1655.3
5966	1676.1
5893	1696.9
5822	1717.7
5752	1738.5
5684	1759.3
5618	1780.1
5553	1800.9
5489	1821.7
5427	1842.5
5367	1863.3
5308	1884.1
5250	1904.9
5193	1925.7
5137	1946.5
5083	1967.3
5030	1988.1
4978	2008.9
4927	2029.7
4877	2050.5
4828	2071.3
4780	2092.1
4733	2112.9
4687	2133.7
4641	2154.5
4597	2175.3
4553	2196.1
5411	2216.9

Comme on peut s'en rendre compte, la constance des intervalles serait rigoureuse. Étant donné que les mesures spectrophotométriques portaient sur un intervalle de l'ordre de 20 angströms, il doit y avoir une certaine part d'interprétation, notamment pour les métaux qui donnent des bandes d'émission très étalées (Cu par exemple).

R.-M. Fisher (6) a repris les déterminations en traçant les courbes d'opacités de clichés spectrographiques. Fisher n'a guère examiné que le manganèse et le cuivre. Il conclut à la présence de séries à composantes particulièrement fondues, mais la constance des intervalles apparaît bien moins probable.

Sven Fagerberg (*Thèse* 1931, Upsala, Laboratoire Siegbahn) s'est proposé de préciser la position des raies de luminescence cathodique de diverses terres rares en dilution dans la chaux. Il utilisa un spectrographe de quartz à grand pouvoir séparateur (Hilger E I) et détermina les largeurs des bandes ou des lignes d'émission.

Décrivons d'abord, comme appareillage-type, le tube à rayon cathodique employé (fig. 47).

C'est un tube métallique avec isolateurs de porcelaine O et T. H plaque anticathodique en tungstène qui porte 6 pans en étoile, inclinés à 25°. Ces pans sont recouverts de la substance phosphorescente et l'ensemble H est relié à l'anticathode F. Par rotation de l'anticathode F et de la cathode S, on peut utiliser toute la surface des 6 plages, ce qui permet des clichés avec expositions de 6 à 8 heures. On pouvait refroidir la cathode et l'anticathode par une circulation d'eau.

La cathode S est une cathode normale de Siegbahn, la spirale U cylindrique est à émission à basse température (v. Siegbahn : *The Spectroscopy of X Rays*).

V_1 fenêtre de quartz pour visée spectroscopique; spectrographe quartz, spectre de référence fer. V_2 fenêtre pour le contrôle d'orientation du flux cathodique. L'ensemble est muni d'un réglage en hauteur et peut tourner autour de l'axe vertical. Le tube fonctionnait généralement sous 5.000 volts sous un débit de 0,2 à 0,3 milliampère.

Étant donné la longueur des poses, les variations de température des prismes doivent être réduites au possible; pour 1 à 2° de variation de température, il y a déjà des erreurs non négligeables sur les longueurs d'ondes (v. Fagerberg, *Ann. d. Phys.*, 86, 435, 1928). Le spectrographe était placé dans la chambre à température constante de l'Institut de Physique d'Upsala. La température y varie de 0°1 environ toutes les 5 minutes, à cause d'une circulation réglée d'air; mais sa valeur moyenne pendant des temps assez longs est constante à raison de 1 à 2/100 de degré. Le reste du dispositif

se trouvait bien entendu hors de la salle à température constante.

Pour préparer la substance luminescente, par exemple de la chaux contenant 1 % de samarine sans fondant, on dissout dans l'eau du sulfate de samarium et de la chaux, on évapore et on calcine. Les pans S de l'anti-

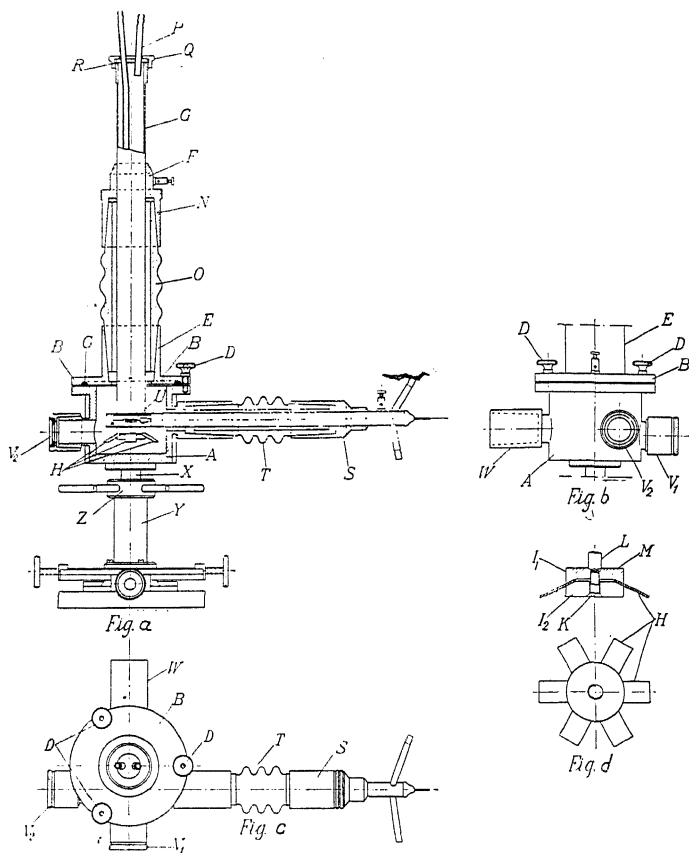



FIG. 47.
Tube à phosphorescence cathodique (bas voltages).

cathode étant garnis avec la substance, on fait le vide, on porte jusqu'à fusion pour purger des gaz (5.000 V., 5 à 10 m. A.), puis on revient au régime normal, c'est-à-dire à quelques $\frac{1}{10}$ de milliampères.

Voici un tableau relatif au CaOSm, extrait de la thèse de Fagerberg, il s'y trouve notés les résultats classiques de G. Urbain (8). J'y ai joint les résultats de Tanaka, pour une même région spectrale.

CaOSm. (Plaque F 8; Ilford.) ε erreur possible, *d* largeur.

Tanaka λ, Å.		λ Å.	I	± ε Å. E.	d Å. E.	Δ Å. E.	ν vide cm⁻¹	± ε′ cm⁻¹	d′ cm⁻¹		Urbain λμμ
		6800.4	0	3.0			14701.1	6.5		* (Observation difficile)	
		6737.6	1	0.7	12.0	2.8	14838.0	1.5	26		674; !
		6659.3	1	0.6			15012.4	1.4			666; ! diff.
		6647.3	1	0.6			15039.5	1.4			
		6600.8	3	0.5	8.0	2.7	15145.6	1.1	18		660.5; plus forte bande du groupe.
		6562.0	1	0.9			15235.2	2.1			
		6548.5	1	0.7			15266.6	1.6			
		6527.9	0	0.9			15314.6	2.1		*	654; ! t. diff.
		6469.0	2	0.5			15454.0	1.2			647; ! t. diff.
		6413.9	0	1.3			15586.8	3.2		*	640.5; t. diff.
(6336), (6278)	6269	6266.9	3	0.6	12.0	2.4	15952.4	1.5	30	Estompée vers R	626.5;
(6204)	6197	6192.4	1	0.7			16144.4	1.8		*	
		6171.3	2	0.7			16199.6	1.8		* Bande continue	
	6141	6149.1	8	0.2	6.8	2.2	16258.2	0.5	18		615; !!!
(6118)		6106.0	2	0.8	13.1	2.2	16372.8	2.2	35	Liées	610.5; faib., diff.
	6078	6068.0	3	1.0			16475.5	2.7			
(6017)	6041	6051.6	8	0.2	8.0	2.1	16520.0	0.5	22		605.2; !!!
(5966)	5957	5942.2	1	0.9			16824.1	2.6			593.5; t. faib., diff.
(5893)	5899	5898.1	0	1.2			16950.0	3.5		*	
(5822)	5841	5864.3	3	0.3	9.0	2.0	17047.8	0.9	26		586.5; faib., diff.
		5796.5	2	0.6			17246.9	1.8		Bande continue	579.5; faib., diff.
	5785	5783.2	2	0.8			17286.7	2.4			
	5752	5760.1	10	0.2	7.7	1.9	17356.2	0.6	23		576.2; !!!
	5729	5726.1	0	0.8			17459.1	2.4		*	572.5;
(5675)	5684	5680.7	10	0.2	7.8	1.8	17598.6	0.6	24		568.3; !!!
(5618), (5622)	5659	5660.8	1	0.4			17660.5	1.2		*	
(5518)	5553	5558.5	1	0.5			17985.4	1.6			556.1; ! diff.
(5465)	5489	5482.9	1	0.5			18233.4	1.7			548.6; ! diff.

On constate d'abord pour les mêmes lignes ou bandes une concordance générale qui est satisfaisante, étant donné ce genre de spectres. Cependant les différences entre les longueurs d'ondes vont jusqu'à 10 Å., ce qui amènerait une variation de plusieurs unités dans les valeurs des intervalles de fréquences de Tanaka. D'autre part, de nombreuses lignes décrites par Tanaka ne sont pas confirmées par Fagerberg qui en observe par contre de nouvelles.

Fagerberg indique comme exemple possible d'intervalles de fréquences constants, le cas de certaines lignes fortes du CaO,E r :

Région 4700 Å. Nombre d'ondes (cm^{-1})		Région 4050 Å. Nombre d'ondes (cm^{-1})	
21003,9		24532,8	
(21072,0)	108,9	(24583,2)	107,3
21112,8		(24607,6)	
		24640,1	
21222,2	109,4	(24677,9)	
		(24708,6)	110,2
21330,0	107,8	(24723,1)	
		24750,3	
		(24771,1)	
		(24860,0)	108,0
		24858,3	

La différence de nombre d'ondes sensiblement constante 109 cm^{-1} provient peut-être des oscillations atomiques. Dans le même spectre, vers $\lambda = 3625$ Å., il y a une série des lignes larges et diffuses; on y peut relever avec une moindre précision :

Région $\lambda = 3625$ Å.

Région $\lambda = 3625$ Å.	
27313,9	112,1
27426,0	—
27734,9	108,9
27648,4	113,5
27754,4	106,0

De même H. Evert (19) donne quelques exemples d'intervalles de fréquences correspondant peut-être à des oscillations atomiques (photoluminescence et excitation cathodique du praséodyme dans les sulfures oxydes, sulfates et fluorures alcalino-terreux).

En conclusion, l'existence d'intervalles de fréquences constants est une règle bien moins générale que ne l'indique Tanaka. Il paraît surtout devoir être retenu de ces travaux de Nichols et de Tanaka la structure

complexe des bandes d'émission pour les métaux luminogènes communs, structure qui laisse apparaître des bandes individuelles en chevauchement. Mais il est peu probable que ces bandes individuelles proviennent uniquement des fréquences d'oscillations; il doit y avoir intervention de divers niveaux énergétiques électroniques mal quantifiés.

L'origine probable du spectre des terres rares. — Cette origine doit être probablement recherchée dans des transitions par simple renversement de spin, mais sans changement de configuration électronique selon les vues de M.-N. Saha (20). L'essentiel de cette conception a été exposé à propos de la luminescence du chrome (v. p. 21 : rubis). D'après Saha, ce mode de transition doit se retrouver pour les éléments à sous-groupe interne incomplet, comme les terres rares.

R. Tomaschek (21) a calculé, suivant une méthode indiquée par Goudsmit, les termes de mêmes configurations électroniques. On a souvent une très bonne concordance entre les valeurs calculées à partir de ces termes et les plus fortes lignes d'émission, en particulier dans CaO. D'autres lignes paraissent dues à l'intervention d'oscillations du réseau et peut-être aussi d'oscillations du complexe luminogène, ou encore à un effet de champ électrique inter-ionique.

Tomaschek a trouvé les types de transitions suivants :

Pr ^3F——^3H, ^1G——^3H (^1S——^3P).
Nd ^2I——^4I, ^2G——^4I.
Sm ^6F——^6H.
Er ^2G——^4I (^2K——^4I).

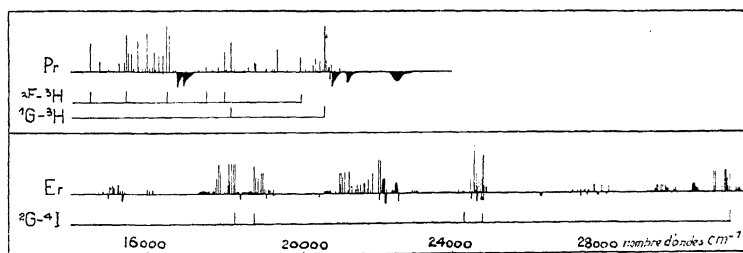
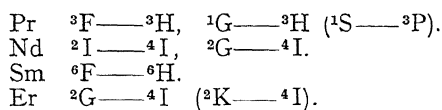



FIG. 48.

Spectres du praséodyme et de l'erbium en dilution dans CaO (les spectres droits sont ceux d'émission, les spectres renversés sont les spectres d'absorption des sels en solutions aqueuses).

Il faut remarquer que les sulfures à luminogène samarium en particulier montrent une longue persistance (photo-excitation *d*). On peut chercher à expliquer cette persistance dans l'hypothèse de Saha en considérant un

état métastable. Mais nous avons admis jusqu'ici le critérium de l'ionisation comme caractéristique de la phosphorescence durable. L'effet photo-électrique correspondant à cette ionisation n'a pas été vérifié, à ma connaissance, avec les sulfures à luminogènes terres rares; il reste cependant très probable. L'hypothèse de l'ionisation paraît exiger un retour de l'électron vers son état normal par niveaux énergétiques successifs, l'une des transitions étant par simple inversion de spin. L'excès de l'énergie d'excitation sur l'énergie correspondant à cette dernière transition devrait être suffisant pour rendre compte de l'ionisation (en milieu cristallin); j'ai par ailleurs (v. p. 33) proposé d'envisager l'excitation de longue durée *d* comme due à des chocs de seconde espèce sur un centre luminogène déjà excité.

Signalons cependant qu'il paraît difficile d'expliquer, dans l'hypothèse d'émission de Saha prise sous sa forme la plus simple, l'existence du phénomène d'extinction que l'on observe aussi avec les sulfures à luminogènes terres rares.

Si l'on n'admet pas l'hypothèse de Saha pour la luminescence des terres rares, on peut toujours rapporter l'émission au déplacement d'un électron appartenant au sous-groupe interne incomplet. Il suffit de supposer pour ces électrons un couplage presque aussi lâche que pour les électrons extérieurs.

Luminescence cathodique des terres rares. — La luminescence cathodique des solutions solides à base de terres rares a été d'abord observée par Crookes, puis par Lecoq de Boisbaudran et par G. Urbain (8). G. Urbain et ses collaborateurs ont notamment fait de nombreuses déterminations spectrales en vue de l'identification des terres rares dans les solutions solides par l'étude de la luminescence cathodique, et ce procédé leur a été des plus utiles pour éclaircir la question des terres rares qui apparaissait d'une complexité presque insurmontable avant leurs travaux. La photoluminescence des terres rares a été particulièrement étudiée par R. Tomaschek et nous en avons déjà parlé dans la première partie de cette conférence. Signalons encore que les terres rares peuvent être fluorescentes en solution aqueuse comme les sels d'uranyle [J.-L. Soret (9), J. Stark (10)] et que la congélation des solutions conduit à une certaine persistance de la luminescence [J. v. Kowalski et E. Garnier (11)].

L'émission donne des spectres se composant principalement de lignes et de bandes étroites; on en a vu un exemple dans les pages précédentes. Mais il est remarquable que les spectres d'excitation de photoluminescence se composent de larges bandes diffuses comme pour les métaux luminogènes communs. Dans le cas des fluorines, le spectre d'absorption comprend bien des lignes, cependant elles ne paraissent pas en relation directe avec le

spectre d'émission; en particulier les lignes d'absorption sont modifiables dans les champs magnétiques [J. Becquerel (12)], alors que l'on a pas encore pu l'observer pour les lignes d'émission [E. du Bois et Elias (13)].

L'excitation par les rayons cathodiques donne souvent une luminescence assez persistante; cette luminescence est d'ailleurs soumise aux phénomènes d'accélération et d'extinction par les rayons lumineux, au phénomène d'extinction par les rayons cathodiques (voir p. 103).

Les terres rares dont la luminescence s'étend de l'ultra-violet jusque dans le spectre visible sont en général des combinaisons colorées. Les terres rares à combinaisons non colorées donnent la majeure partie de leurs émissions dans l'ultra-violet : Gd, Y, La. On emploie généralement comme diluant des oxydes, sulfures, fluorures, sulfates alcalino-terreux, non colorés. La concentration en terre rare donnant le maximum d'éclat sous l'excitation cathodique est d'environ 1 %, mais la luminescence apparaît avec des concentrations bien inférieures. Nous ne reparlerons pas ici plus longuement de cette question de l'optimum de concentration qui a été exposée à propos de la photoluminescence. Rappelons que cette question se complique pour les rayons cathodiques d'une très forte absorption de ces rayons par le milieu diluant, et que l'optimum paraît en général correspondre à des concentrations plus élevées que pour la photoluminescence.

Donnons maintenant quelques brèves indications relatives à la luminescence cathodique des différentes terres rares.

Samarium. — Donne les émissions visibles les plus intenses et les plus durables. La couleur de l'émission est rougeâtre dans les différents milieux et répartie sur une région assez étroite du spectre. L'émission change cependant nettement avec le milieu, tout en gardant souvent des caractéristiques communes. Voici quelques exemples portant sur une étroite région à émission intense :

Excitation cathodique (d'après G. Urbain (8) et A. de Rohden (14)).

CaOSm	$GdSO_4Sm$	$CaSO_4Sm$	CaF_2Sm	Al_2O_3Sm
*576,2!!!	588,5	565–551	* {572,5!! étroite} bande	573,0!!!
572,5	567,5	bande à	{571,3!! étroite} diffuse	564,4!!!
**568,3!!!	**561,0!!	2 maxima	**567,5!!	

Photo-excitation (d'après R. Tomaschek (15))

CaOSm	BaOSm	CaSSm	BaSSm
*576,3!!!	579–577 bande	577,2 faible	571,5
**568,3!!!	571–579 bande	573 faible, diffuse	*568!!! large
	**569–564!!	*570 !!!	
		**566 !!!	**564,5!!! large

Gadolinium : pure émission ultra-violette. Les intensités relatives des différentes lignes varient très fortement avec la concentration. C'est ainsi que les lignes 312,0, 311,8, 311,5 sont encore apparentes aux très faibles concentrations, alors que les lignes 314,7 et 313,2 ont complètement disparu.

Praséodyme : luminescence intense, cependant moindre que celle du samarium. Lignes caractéristiques et bandes, variations très nettes avec le diluant.

Néodyme : émission particulièrement diffuse.

L'europium, le terbium, l'erbium, le dysprosium donnent de bonnes émissions, assez peu diffuses.

L'yttrium, le scandium, le lanthane, terres rares non colorées, ne donnent pas de luminescence visible.

La chaux et le sulfure de calcium contenant de l'yttrium ou du lanthane donnent une émission ultra-violette continue s'étendant jusque vers 220 mμ.

Pour le cérium l'émission est faible et douteuse; elle ne pourrait correspondre qu'à de larges bandes. Notons que le cérium peut donner des combinaisons colorées. Mêmes remarques pour le holmium et le thulium.

Substances luminescentes mixtes. — a) *Milieu mixte.* Quand on ajoute un deuxième diluant à une substance luminescente, la luminosité est généralement affaiblie; le plus souvent la coloration change et le spectre primitif se modifie. G. Urbain et G. Scal ont étudié la luminescence cathodique de nombreux mélanges; l'on constate habituellement la superposition des deux spectres du luminogène dans les deux diluants. Mais dans certains cas on observe de curieuses apparences. C'est ainsi que ($CaO + Gd_2O_3$) Eu donne exclusivement le spectre du Gd_2O_3 Eu pour les faibles concentrations en Eu, alors que pour les fortes concentrations en Eu on a exclusivement le spectre CaOEu. Dans la photoluminescence du (CaO + CaS) Sm le spectre CaOSm prédomine, même pour de très faibles concentrations en CaO, les 2 spectres coexistant cependant [R. Tomaschek (15)]; la non-miscibilité des deux diluants en est peut-être la raison simple. Dans (CaS + SrS) Sm par contre aucun des 2 spectres ne subsiste, il y a un spectre unique de longueurs d'ondes intermédiaire et la luminosité est souvent augmentée [M. Travnicek (16)].

b) *Deux luminogènes dans un même milieu.* — On observe la superposition des spectres de chacun des deux luminogènes dans le diluant. Les luminosités individuelles s'affaiblissent mais de façons différentes et très variables. Les transferts d'activations jouent probablement ici encore un rôle important. Par exemple, Lénard signale que, dans la photoluminescence du CaS, l'introduction de très petites quantités de Bi et aussi d'autres métaux

diminue très fortement la phosphorescence du Cu, tandis que la phosphorescence du Mn est encore visible pour des concentrations en Bi relativement grandes (assez élevées pour supprimer la phosphorescence du Bi lui-même). Urbain a constaté que si l'on introduit du Pr dans un CaOSm riche en Sm, le spectre de luminescence cathodique du Pr n'apparaît que très difficilement; au contraire, si l'on introduit du Sm dans un CaOPr riche en Pr, le spectre du Sm apparaît assez aisément. D'une manière générale on peut classer en gros les terres rares, à ce point de vue, selon l'ordre Tb→Eu→Dy→Sm→Pr→Nd, où chaque élément prime l'élément suivant. En ce qui concerne l'identification des terres rares, il est heureux que le Tb et Eu soient particulièrement actifs.

Un autre exemple intéressant de transferts d'activations a été donné par R. Tomaschek (15), qui montra que la photo-phosphorescence du SrS (Sm) se trouve très augmentée par l'addition de gadolinium. De même S. Rothschild (22) a tout dernièrement indiqué que dans un CaS (Sm) l'addition de traces de Bi (bien inférieures à la concentration « normale » du CaS (Bi)) confère au produit une excitabilité très grande à la lampe à incandescence, alors que le CaS (Sm) sans Bi ne s'excite que fort mal à cette source.

Luminescence cathodique des verres. — On sait que le passage de la décharge électrique dans les tubes à gaz très raréfiés s'accompagne habituellement d'une fluorescence verte des parois du tube. Cette fluorescence verte apparaît aussi par l'excitation ultra-violette. D'autre part les verres colorés en brun (cristal) ou en violet (verre ordinaire), sous l'action des sels de radium par exemple, donnent au-dessus de 200° une thermoluminescence qui est aussi de teinte verdâtre.

Mais dans certaines conditions, au lieu de la fluorescence verte habituelle, il apparaît pendant la décharge cathodique une fluorescence rouge [I.-E. Lilienfeld (17)]. Cette fluorescence rouge se produit notamment dans les tubes qui ont contenu de l'oxygène, mais il ne semble pas que la présence d'oxygène soit indispensable. Il convient de plus d'employer des rayons cathodiques assez lents.

Spectroscopiquement, l'émission rouge correspond à une bande présentant deux maxima dans le rouge à 6.425 et 6.285 Å. La luminescence verte présente un maximum vers 5.600 Å. Il y a aussi un maximum dans le bleu à 4.800 Å environ. L'action persistante des rayons cathodiques lents fait disparaître assez rapidement l'émission rouge qui laisse progressivement place à l'émission verte; la modification correspondante du verre ne se reproduit pas même en présence d'oxygène, tout au moins à froid.

D'après L. Bruninghaus, qui a donné récemment un exposé bibliographique critique de cette question (18), les deux fluorescences rouge et verte seraient toutes deux attribuables au manganèse, toujours présent dans les verres. La fluorescence verte serait due au protoxyde de manganèse et la fluorescence rouge à l'oxyde salin. L'action favorable de l'oxygène est alors évidente; la nécessité d'employer des rayons cathodiques lents serait due à ce que les rayons rapides réduiraient trop vite l'oxyde salin en protoxyde.

BIBLIOGRAPHIE

1. P. Lénard, F. Schmidt et R. Tomaschek. — *Phosphorescenz. Fluorescenz : Handbuch der Experimentalphysik* (Wien, Harms). Leipzig, 1928.
2. W. Ernst. — *Ann. der Phys.*, **82**, 1051, 1927.
3. E. Rupp. — *Ann. der Phys.*, **73**, 127, 1924.
4. R. Stadler. — *Ann. der Phys.*, **80**, 741, 1926.
5. J. Rossignol. — *C. R.*, **176**, 1459, 1923.
6. Voir : *Cathodo et Cando-luminescence*, E. Nichols, H. Howes et D.-T. Wilber : publication de la Carnegie Institution of Washington, 350 p., 1928.
7. T. Tanaka. — *Journ. Opt. Soc. Am.*, **8**, 287, 1924.
8. G. Urbain. — *Ann. de Chimie et Phys.*, **18**, 222, 1909.
9. J. Soret. — *Arch. Sc. phys. et nat.*, **4**, 261, 1880.
10. J. Stark. — *Phys. Zeits.*, **9**, 668, 1908.
11. J.-V. Kowalski et E. Garnier. — *C. R.*, **144**, 836, 1907; **145**, 391, 1908.
12. J. Becquerel. — *Le Radium*, **9**, 328 et **11**, 385, 1907.
    J. Becquerel et H. Kamerlingh. — *Omnes Leiden Com.*, **103**, 1908.
    J. Becquerel, H.-K. Onnes et W.-J. de Haas. — *C. R.*, **181**, 758, 1925.
13. E. du Bois et Elias. — *Ann. der Phys.*, **27**, 233, 1908 et **35**, 635, 1911.
14. A. de Rohden. — *Ann. de Chimie*, **3**, 1915.
15. R. Tomaschek. — *Ann. der Phys.*, **75**, 109, et 561, 1924.
16. M. Travnicek. — *Ann. der Phys.*, **79**, 252, 1926.
17. I.-E. Lilienfeld. — *Ber. dtsch. phys. Ges.*, 631, 1906.
18. L. Brüninghans. — *Journ. de Phys.*, **2**, 398, 1931.
19. H. Evert. — *Ann. der Phys.*, **12**, 107, 1932.
20. M.-N. Saha. — *Nature*, 1er février 1930.
21. R. Tomaschek. — *Nature*, 12 novembre 1932, et *Phys. Zeit.*, **33**, 878, 1932.
22. S. Rotchschild. — *Naturwissenschaften*, **47**, 850, 1932.

CHAPITRE III

RADIOLUMINESCENCE. — RADIO-PHOTOLUMINESCENCE

Nous étudierons rapidement ici d'une part la radioluminescence sous l'action des rayons X et des rayons γ ou $\beta + \gamma$, et d'autre part la radio-photoluminescence, c'est-à-dire la photoluminescence acquise par certaines substances après exposition prolongée aux rayons X ou γ.

La luminescence sous l'action des rayons α sera étudiée dans le chapitre *Scintillations*.

§ I. — Radioluminescence.

La radioluminescence a été très peu travaillée au point de vue des théories de la luminescence. On s'est avant tout attaché à la réalisation d'écrans fluorescents pour la radioscopie ou la radiographie. Ces écrans sont, comme on le sait, constitués habituellement par du platino-cyanure de baryum ou par du tungstate de cadmium ou de calcium, employés sans addition luminogène; ces substances seront étudiées dans le tome « Fluorescence ».

Le platinocyanure de baryum et le tungstate de calcium semblent bien être radio-luminescents à l'état pur. En particulier on a montré que plus le *tungstate de calcium* est pur, plus il est luminescent; la luminescence est très brève à la température ordinaire (fluorescence ?), mais E. Tiede et A. Schleede (1) signalent que pour du tungstate très purifié il y a une nette augmentation de la durée de luminescence à — 100°. Par ailleurs, les tungstates non cristallisés ne sont pas luminescents (voir le diagramme Debye-Scherrer, p. 91). Les tungstates de baryum et de strontium ont une luminescence plus faible.

Si l'on ajoute au tungstate de calcium de petites quantités d'impuretés luminogènes (Bi, Cu, Mn, terres rares), il apparaît des bandes d'émission de phosphorescence; en même temps la fluorescence du tungstate diminue.

Le côté théorique de la radioluminescence a cependant donné lieu à un travail de E. Rupp (2) qui a comparé la *radioluminescence des sulfures* à leur photoluminescence.

Les sulfures alcalino-terreux sont mal excités par les rayons de haute fréquence. Rupp a surtout étudié le ZnS à phosphorogènes divers et principalement l'émission de la bande α du ZnS (Cu).

Rupp se servait d'un tube à cathode incandescente, anticathode de tungstène, fonctionnant sous 80 K. V. Filtration à travers 1/2 mm. d'aluminium. Le ZnS (Cu) était répandu en une couche de $\frac{1}{10}$ de mm. d'épaisseur et placé à 70 cm. du tube. Milliampères ? On mesurait la « somme de lumière » L restant accumulée une minute après la fin de l'excitation.

L croît assez lentement avec le temps d'exposition, par suite de la faible absorption des rayons X dans le sulfure. Lorsqu'on est sensiblement arrivé au maximum d'éclat, L est bien plus faible que la valeur de L obtenue par photo-excitation à saturation avec de la lumière bleue, environ 15 fois plus faible.

L'excitation peut résulter de l'intervention de rayons cathodiques secondaires ou tertiaires provenant du luminogène ou du diluant. C'est ainsi qu'en mélangeant simplement un sel de Bi au ZnS (Cu), on obtient un accroissement de la somme de lumière accumulée, évidemment par action d'un rayonnement secondaire. Le rayonnement X direct peut cependant avoir une certaine part dans l'excitation de la luminescence.

Ces divers rayonnements doivent pouvoir produire dans les sulfures des phénomènes d'accélération et d'extinction de la phosphorescence. Si l'on excite du ZnS (Cu) par la lumière, puis que l'on fasse agir pendant un temps court un faisceau de rayons X, on constate un bref renforcement d'éclat; la page soumise aux rayons X devient ensuite plus sombre que le reste du sulfure.

Rupp a aussi examiné l'action des rayons γ sur les sulfures phosphorescents. Il se servait d'un tube en argent assez épais pour éliminer le rayonnement β et renfermant 37 mgr. de radium-élément; le sulfure était placé à 1 cm. du tube. C'est encore le ZnS (Cu) qui donne de beaucoup l'émission la plus intense (bande α). Cependant, si l'on soumet pendant plusieurs heures au rayonnement γ un sulfure alcalino-terreux, on peut observer ensuite par chauffage une thermo-luminescence suffisante pour permettre un examen spectroscopique. Les bandes ainsi émises par thermo-luminescence sont celles que l'on observe avec les rayons cathodiques d'assez grandes vitesses $\left(v = \frac{c}{3}\right)$. Ainsi cet effet paraît attribuable à des rayons cathodiques secondaires des rayons γ. En particulier le ZnS (Cu), qui donne l'émission α verte sous l'excitation γ, donne par chauffage ultérieur l'émission orange δ comme par excitation cathodique.

Dans le même mémoire, Rupp a étudié l'*augmentation de conductibilité du ZnS* à phosphorogènes divers sous l'action des rayons X, comparativement à la somme de lumière accumulée; avec les rayons γ l'augmentation de conductibilité était trop faible, ainsi d'ailleurs que l'émission. Le ZnS était soumis à l'action des rayons X pendant quelques secondes, puis l'on mesurait au galvanomètre balistique la quantité d'électricité correspondante. On faisait des mesures différentielles en employant deux rainures, l'une garnie avec le ZnS à addition de métal phosphorogène et l'autre avec un ZnS sans addition phosphorogène, tous les ZnS étant calcinés dans les mêmes conditions.

En faisant varier la tension aux bornes du tube à rayons X, Rupp constatait avec le ZnS (Pb) ou (Bi) une discontinuité vers 80 K. V., c'est-à-dire lorsqu'on atteignait la fréquence correspondant à l'excitation de la série K du Pb ou du Bi; cette discontinuité n'apparaissait pas avec les phosphorogènes Cu, Ag, Mn, dont les fréquences d'excitation K sont inférieures aux fréquences des rayons X utilisées par Rupp.

L'ionisation de l'atome de métal actif est particulièrement intense dans le complexe luminogène. C'est ainsi que si l'on mélange simplement au mortier un ZnS (Bi) avec du nitrate de Bi en quantité suffisante pour décupler la quantité de Bi déjà présente dans le ZnS (Bi), on ne constate pas d'augmentation de la déviation du galvanomètre. On peut traduire ce fait en disant que le diamètre d'activation du métal luminogène est bien plus grand dans un complexe que dans une molécule ordinaire. Il faut cependant remarquer que le mélange au mortier ne donne qu'une mauvaise répartition du Bi, les molécules à base de Bi restent groupées.

Nous reproduisons ici les variations comparées de la somme de lumière L et de la conductibilité Δc obtenues par l'emploi des rayons X correspondant à diverses tensions. Δc est évalué en millimètres d'échelle et rapporté à une seconde d'excitation par les rayons X; sa mesure est faite comme il a été indiqué plus haut. On peut constater que l'apparition de la discontinuité k du plomb produit une variation encore plus rapide de la somme de lumière que de la conductibilité. La complexité des phénomènes de radio-luminescence et de photo-conductibilité ne permet guère d'en tirer conclusion.

ZnS (Cu) α [0 gr. 0001 Cu dans 1 gr ZnS].

Tension	L	Δc	$L/\Delta c$
52	24	18	1,32
70	52	40	1,30
95	98	74	1,33

Les centres créés par les rayons $\beta + \gamma$ ou X dans le sel gemme sont très labiles; ils disparaissent rapidement par chauffage. Certaines radiations lumineuses provoquent aussi la décoloration [P.-L. Bayley (6)], le maximum d'effet étant pour NaCl à 510 mμ, KCl 610 mμ, $RbCl_2$ 680 mμ, $CsCl_2$ 620 mμ; le quantum de décoloration serait donc, d'après ces résultats, inférieur au quantum d'excitation et d'émission.

D'autre part, pendant l'excitation par les rayons $\beta + \gamma$, il y a une émission brève *m* (radioluminescence) dont l'intensité décroît avec le temps d'action des rayons $\beta + \gamma$. Si l'on décolore le sel gemme par chauffage, l'émission brève *m* reprend sa valeur primitive. Il est donc probable qu'il ne s'agit pas des mêmes centres d'émission.

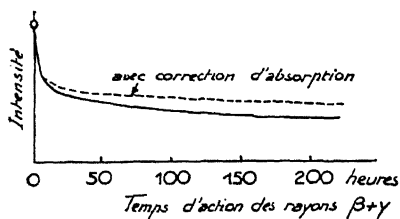



FIG. 51.
Intensité de radioluminescence brève du sel gemme.

Przibram et ses collaborateurs ont étudié un grand nombre de cristaux naturels : kunzites, fluorines, apatites, etc., au point de vue de la radio-photoluminescence. Les principales mesures quantitatives ont porté sur la *kunzite*. Cette pierre demi-précieuse naturelle est une variété de spodumène (silicate double d'aluminium et de lithium), de teinte lilas. La coloration est attribuée à la présence de Mn; la phosphorescence bleuâtre de la kunzite naturelle, qui est faible et à décroissance assez rapide, proviendrait aussi des centres Mn. Par action des rayons X ou des rayons $\beta + \gamma$, la couleur vire du violet-lilas au vert foncé; le nouveau produit présente une phosphorescence plus intense et plus durable. L'effet des rayons X ou $\beta + \gamma$ ne consisterait pas en une libération d'atomes neutres du réseau ionique cristallin, mais en une action sur l'impureté Mn. L'excitation de la radio-photoluminescence montre un maximum d'effet utile vers 520 mμ. Après chaque excitation de la substance verte la somme de lumière faiblit, ce qui est une nouvelle différence avec le cas du sel gemme coloré. Par chauffage de la substance verte, on observe une décoloration accompagnée de radio-thermoluminescence. Enfin, pendant l'action des rayons $\beta + \gamma$, on observe une émission lumineuse, radioluminescence. Il serait intéressant de préciser si l'émission de radioluminescence est bien identique à l'émision de radio-photoluminescence, ce qui paraît admis. La bande d'émission de la radio-photoluminescence est établie entre 700 et 400 mμ avec un maximum qui semble coïncider avec le maximum d'excitation à 520 mμ, coïncidence qui se retrouve avec le sel gemme. Mais les mesures sont particulièrement difficiles

avec la kunzite, car la substance devient moins luminescente après chaque excitation.

La radio-photoluminescence conduit à considérer au moins trois états des centres luminogènes et non plus seulement deux états comme pour la simple photoluminescence :

Etat I normal, le plus pauvre en énergie (NaCl non coloré, kunzite violette, etc.).

État II, état coloré obtenu par l'action des rayons X ou $\beta + \gamma$ (NaCl jaune, kunzite verdâtre). Cet état d'excitation est plus riche en énergie.

État III, état d'excitation de radio-photoluminescence. L'émission de la radio-photoluminescence correspond à la transition III-II. La décoloration (chauffage par exemple) au retour II-I.

Pour F. Urbach le quantum correspondant à la transition II-I serait de beaucoup supérieur au quantum lumineux et une partie de ce quanta pourrait exciter les centres dans l'état II en les amenant à l'état III, d'où la radio-thermoluminescence. La radioluminescence proviendrait d'un passage de l'état I à l'état III, soit directement, soit en passant par l'état intermédiaire II, l'émission lumineuse accompagnant toujours la transition III-II.

La probabilité de l'excitation secondaire envisagée par Urbach semble assez faible, étant donné qu'il ne saurait s'agir d'une réabsorption par un même centre. On peut d'ailleurs concevoir la radio-thermoluminescence comme une radioluminescence de longue durée. Les rayons X provoqueraient certains passages de l'état I à l'état III, au besoin avec transition par l'état intermédiaire II; mais certains états III correspondraient à une ionisation complète, l'électron pouvant alors être momentanément retenu dans le diluant mais étant libéré par chauffage.

Voici pour terminer une expérience très simple qui conduit à une remarque intéressante. Je plaçais un tube de verre fortement coloré par les rayons $\beta + \gamma$ devant une source de rayons ultra-violets (arc au Hg avec écran de Wood à l'oxyde de nickel); on observe ainsi une belle fluorescence verdâtre. Si l'on chauffe alors le tube à une de ses extrémités dans un brûleur, on constate que la fluorescence devient insensible à l'endroit où la thermoluminescence est la plus intense (7); cette radio-thermoluminescence est d'ailleurs aussi de teinte verdâtre. La thermoluminescence se produisant avec le même spectre à une température à laquelle la fluorescence est nulle, on ne saurait admettre que la disparition de la fluorescence est due à la destruction des centres luminogènes. J'ai envisagé un mécanisme de l'extinction de la luminescence par chauffage analogue à celui de l'extinction par les rayons infrarouges, c'est-à-dire par le retour anormal dans le centre excité d'un autre électron encore fortement attiré par la molécule du diluant

dont il provient, molécule qui a été amenée dans un état critique par le chauffage (voir aussi, p. 25). Pour expliquer que la thermoluminescence duisse être forte à des températures auxquelles la fluorescence est nulle, il faut admettre que la thermoluminescence provient des rentrées électroniques normales parmi d'autres anormales, et qui ne sont pas accompagnées d'émission lumineuse; cela semble possible étant donné la forte coloration des terres utilisées et la brièveté de leurs émissions de thermoluminescence.

BIBLIOGRAPHIE

1. E. Tiede et A. Schleede. — *Zeit. f. Elekt.*, **29**, 305, 1923.
2. E. Rupp. — *Ann. der Phys.*, **75**, 369, 1924.
3. F. Urbach. — *Wien. Berich.*, **135**, 149, 1926.
4. K. Przibram. — *Phys. Zeit.*, **25**, 641, 1924.
5. Voir P. Lénard, F. Schmidt et R. Tomaschek. — *Handbuch der Experimentalphysik : Phosphorescenz-Fluorescenz*, t. I, p. 445.
6. P.-L. Bayley. — *Phys. Rev.*, **24**, 495, 1925.
7. Maurice Curie. — *Thèse Paris*, **1925**, p. 25.

CHAPITRE IV

TRIBOLUMINESCENCE. — SCINTILLATIONS

§ I. — **Triboluminescence.**

Un grand nombre de substances émettent de la lumière par écrasement, chauffage ou fusion, mise en solution, cristallisation. Cette émission lumineuse est désignée sous le nom de triboluminescence et semble toujours attribuable à des ruptures brusques de cristaux.

Parmi les substances les plus fortement triboluminescentes on rencontre le ZnS (Mn), le nitrate d'uranyle, le quartz, le sucre, de nombreuses substances organiques, en particulier la pentadécylparatolylcétone et l'asarone. La substance doit être bien cristallisée : les sulfures de zinc sont bien plus fortement triboluminescents que les sulfures alcalino-terreux.

Le spectre de triboluminescence est généralement le spectre principal de photoluminescence. Le phénomène apparaît comme une suite d'éclairs très brefs, facilement visibles dans l'obscurité. L'optimum de concentration en métal actif pour la triboluminescence paraît supérieur à l'optimum pour la photoluminescence. A. Karl (1) indique les optima suivants pour la triboluminescence du ZnS calciné vers 1.800° avec divers luminogènes : tungstène 1/1000, manganèse 1/800, baryum 1/500, plomb 1/2000.

H. Longchambon a montré que le spectre de triboluminescence du sucre est très semblable au spectre discontinu d'étincelle de l'azote; de plus la triboluminescence du sucre disparaît dans le vide. Le même spectre de l'azote s'observe encore dans la triboluminescence du sulfate de cadmium, du nitrate d'uranyle, des fluorines, mais il s'y superpose alors le spectre de fluorescence normal; pour la triboluminescence du nitrate d'uranyle en particulier, le spectre de fluorescence est bien plus intense que le spectre de l'azote. L'apparition du spectre d'étincelle de l'azote montre qu'il se produit des décharges électriques dans la masse cristalline lorsqu'on la broie.

A. Imhof (3) a étudié la variation de l'intensité de la triboluminescence du ZnS (Mn) avec la température. L'intensité décroît quand la température

croît pour s'annuler sensiblement vers 250°. Aux basses températures l'intensité croît jusqu'à — 50° pour décroître aux températures inférieures. L'effet de la température sur la triboluminescence du ZnS est analogue à l'effet sur la photoluminescence.

Pour la triboluminescence des substances organiques, l'effet de la température est bien moins marqué. La triboluminescence disparaît au point de fusion.

D'autre part il semble que, toute question de sensibilité de l'œil mise à part, la triboluminescence diminue pour des cristaux de grosseurs de plus en plus petites. Par exemple le sulfate de cuivre, nettement triboluminescent pour des cristaux de 1,5 à 2 mm., ne l'est déjà plus pour des cristaux de 1/3 ou 1/2 de mm. [A. Imhof (3)].

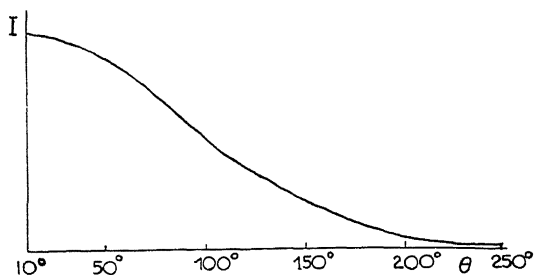



FIG. 52.
1 courbe
Intensité de la triboluminescence
du ZnS (Mn) à diverses températures.

On observe le plus souvent la triboluminescence par écrasement. Mais le simple chauffage peut provoquer cette émission par éclatement : ZnS (Cu ou Mn), verres, opales, etc. La cristallisation s'accompagne aussi de luminescence : pendant la cristallisation de la soude fondue, il apparaît de belles étincelles; de même pendant la cristallisation du sulfate de soude au sein d'une solution. Il s'agit ici encore de ruptures de cristaux [M. Trantz (4), R. Anschütz (5)].

Il n'est pas douteux que l'excitation de la triboluminescence ait une origine électrique. Cela résulte en particulier de l'apparition des raies d'étincelle de l'azote dans un grand nombre de cas de triboluminescence. Il est normal d'admettre que l'émission totale de triboluminescence a la même origine.

Voici comment Lénard rend compte du phénomène (6). La rupture fait probablement apparaître des charges électriques sur les surfaces des éclats de la substance. Au début la fente créée par la rupture est à peu près vide

d'air. Il y a production de rayons cathodiques qui excitent l'air qui afflue (spectre de l'azote) et provoquent aussi l'émission propre de la substance si celle-ci est luminescente. Si la substance est en petits grains, la rentrée de l'air est trop rapide.

Pour Lénard le fait que la durée d'excitation est évidemment très courte est cause que seuls les « centres de courtes durées » sont excités, la triboluminescence est brève. Nous avons dans cette conférence soutenu le point de vue que la luminescence de longue durée était due à un mécanisme par chocs de seconde espèce; ces chocs ne se produiraient qu'en photo-excitation. D'ailleurs il y a probablement une forte émission générale d'électrons sous l'action des décharges de rupture et ceci explique que les centres luminogènes ne peuvent exister longtemps à l'état ionisé.

§ II. — **Scintillations.**

On désigne ainsi les luminescences ponctuelles. Elles furent découvertes avec le sulfure de zinc bombardé par les rayons α des substances radioactives [W. Crookes (7)]. Les rayons β, les rayons positifs rapides, les rayons H de destructions atomiques donnent aussi des scintillations, moins brillantes en général qu'avec les rayons α.

Les substances donnant les plus belles scintillations sont le sulfure de zinc, la willémite, le platinocyanure de baryum, le diamant. Ici apparaît encore la nécessité d'une bonne cristallisation : les sulfures alcalino-terreux, mal cristallisés, sont médiocres. Le sulfure de zinc ZnS (Cu) est très sensible à l'action des rayons α, le platinocyanure et la willémite ont la plus grande sensibilité aux rayons β.

L'étude du phénomène des scintillations en radioactivité montre que chaque éclair correspond en principe à une seule particule α ou β. Mais il faut prendre garde dans les numérations de particules par la méthode des scintillations aux phénomènes de triboluminescence dus à des éclatements spontanés de cristaux. On a aussi signalé que l'air humide ou ozonisé peut provoquer des scintillations dans le ZnS.

La pénétration des rayons α est faible, de l'ordre de quelques centièmes de millimètres. Il faut que la particule α rencontre le long de court trajet un assez grand nombre de centres luminescents : une rencontre ne fournit probablement qu'un seul quanta de lumière, ce qui apparaît insuffisant pour impressionner l'œil, bien que les données expérimentales à ce sujet fassent défaut. Pour les rayons positifs de vitesses moyennes on n'observe plus de scintillations mais de faibles lueurs diffuses.

La durée de la scintillation est très brève, quoique assez facilement mesurable. R.-W. Wood (8), par l'emploi d'un disque tournant, évalue la durée des scintillations du ZnS excité par les rayons α à $\frac{1}{15.000}$ de seconde. A. Herzfinkiek et L. Wertenstein (9) indiquent $\frac{1}{9.000}$ de seconde. La durée doit, en particulier, varier suivant les échantillons de ZnS.

En ce qui concerne le mécanisme de la production des scintillations, on en est encore réduit aux suppositions. Se basant sur la destruction lente de la luminescence du ZnS soumis à l'action des rayons α, certains auteurs ont admis qu'après une seule excitation par les rayons α, le centre luminogène perdait ses propriétés de luminescence; cette hypothèse ne paraît cependant pas indispensable et il est peu vraisemblable qu'il ne puisse y avoir excitation par les rayons α sans destruction du centre luminogène.

Il semble nettement établi, comme nous le verrons plus loin, que les centres luminogènes offrent aux rayons α un grand rayon d'action, peut-être y a-t-il excitation par un rayonnement électronique secondaire. Le long de son trajet la particule α produit une ionisation intense des molécules du diluant. Ceci explique pourquoi l'émission doit être brève, le centre ne pouvant rester longtemps dans l'état ionisé. D'autre part, il ne se produirait pas ici de chocs de seconde espèce, chocs qui sont probablement nécessaires à l'établissement d'une phosphorescence de longue durée (voir p. 33).

Signalons que Lénard, dans sa théorie des centres, admet que les rayons α excitent surtout les « centres de longue durée » (l'intensité des scintillations décroît quand on chauffe la substance; or seuls les « centres de longue durée » seraient sensibles à la température). La faible durée d'émission que l'on observe cependant serait due à une élévation locale de la température de ces centres de longue durée.

Pénétration d'un rayon α dans le ZnS et nombre de chocs lumineux le long du parcours. — En admettant que le pouvoir d'arrêt d'un atome est proportionnel à la racine carrée du nombre atomique, on trouve qu'une molécule de ZnS absorbe en gros 1,75 fois plus qu'une « molécule » d'air. Considérons un rayon α émis par le polonium par exemple; son parcours dans l'air à la pression atmosphérique est égal à 4 cm. environ. Ceci correspond à une couche de x molécules d'air par cm^2.

$$x = 4 \cdot \frac{6,06 \cdot 10^{23}}{22,3 \cdot 10^{3}} \cdot \frac{273}{288} = 10,4 \cdot 10^{19}.$$

La même particule est arrêtée par une couche $\frac{1,75}{10,4 \cdot 10^{9}}$ molécules de ZnS par cm^2.

Cette couche contiendrait, si la teneur du ZnS (Cu) en centres luminescents est de $\frac{1}{100.000}$, $\frac{10,4.10^{19}}{1,75.10^5} = 6.10^{14}$ centres par cm² de surface, environ. Soit ρ le rayon d'action de la particule sur un centre, sans préjuger du mécanisme de cette action. Le nombre n de centres atteints par la particule est en moyenne

$$n = \pi \rho^2.6.10^{14} = 2.10^{15}.\rho^2 \text{ environ.}$$

Le rayon d'action d'une particule α sur un atome est de l'ordre de 1.10^{-8} cm. Il faut admettre ici un rayon d'action nettement supérieur, on peut supposer par exemple un rayon d'action dix fois plus grand. Alors $n = 2.10^{15}.10^{-14} = 20$.

Il est donc probable qu'un rayon α du polonium rencontre une dizaine ou au plus quelques dizaines de centres le long de son parcours entier dans le ZnS. Pour les rayons α de parcours, différents de celui du polonium, n variera en gros comme le parcours, c'est-à-dire sensiblement entre la moitié et le double de la valeur calculée pour le polonium.

Pour des rayons positifs, par exemple He^{++}, en admettant que le parcours varie comme le cube de la vitesse, la vitesse variant elle-même comme la racine carrée du potentiel V, le parcours varierait comme $V^{3/2}$. Les rayons α correspondent à des potentiels de l'ordre des millions de volts. Pour des rayons He^{++} de l'ordre des centaines de mille volts $\frac{n_{He}}{n_\alpha} = \frac{1}{10^{3/2}} = \frac{1}{30}$ environ, n serait de l'ordre de l'unité. Nous avons vu que l'on ne perçoit de scintillations qu'avec des rayons positifs rapides. Pour des rayons positifs de quelques milliers de volts, la probabilité de rencontre avec un seul centre luminescent est bien inférieure à l'unité. Mais naturellement ces dernières indications résultant d'aussi larges interpolations sont peu sûres.

L'ordre de grandeur du nombre des chocs lumineux indiqué ci-dessus pour le polonium est en accord avec celui qui résulte d'un calcul approché de probabilité rendant compte de l'étalement anormal de la chute de la « courbe de scintillations » [Mlle I. Curie (10)].

Le parcours des rayons mesuré en observant les scintillations du ZnS (Cu) est plus faible que celui obtenu par d'autres méthodes (appareil de détente de Wilson ou courbe d'ionisation de Bragg). De plus la chute de la courbe de scintillations est anormalement étalée.

Une particule α effectuant tout son parcours dans le ZnS doit rencontrer un grand nombre de molécules du diluant et un nombre suffisant de centres lumineux pour produire un effet lumineux certain. Mais si la vitesse de la particule est déjà très fortement réduite avant de pénétrer dans le ZnS, la

probabilité de rencontre d'un nombre suffisant de centres luminescents décroît. Cette explication est confirmée par le travail de G. Destriau (11), qui a montré que l'anomalie de chute subsiste en l'absence de tout vernis collant de ZnS et que la chute est d'autant plus rapide, d'autant moins anormale, que le ZnS est plus riche en luminogène Cu. Cependant, par l'emploi de cristaux de ZnS relativement de grosses dimensions, on augmente l'étalement de la chute.

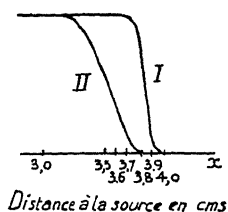



FIG. 53.
Rayons α du polonium dans l'air à 15° et 760 mm. de pression. Courbe I : nombre de rayons de longueur supérieure à x (méthode de Wilson). Courbe II : nombre de scintillations sur un écran de ZnS placé à x de la source de polonium.

Notons qu'il paraît résulter de ces diverses considérations qu'un petit nombre de quanta est suffisant pour provoquer la sensation de choc lumineux sur la rétine.

En ce qui concerne le rendement énergétique, Marsden (12) a trouvé dans une de ses expériences que l'émission lumineuse correspond à 1,5 % de l'énergie du rayonnement α. Ruchardt (18), pour des rayons positifs agissant sur un SrS (Bi), trouve un rendement de 0,1 à 0,2 %.

Destruction des centres lumineux. — La luminosité d'un écran de ZnS soumis à l'action des rayons α devient moins nettement intense après un certain temps. Il y a donc destruction des centres luminescents par les rayons α, analogue à l'effet de pression. La destruction rétrograde par chauffage.

Cette destruction a été étudiée en premier lieu par E. Marsdsen (12) qui se servait d'un ZnS montrant deux bandes d'émission, l'une verte, l'autre bleue; il s'agissait donc très probablement des bandes α et β d'un ZnS (Cu). L'intensité de la bande α s'amoindrissait plus vite que celle de la bande β, la teinte virant plus en plus vers le bleu. Les rayons proviennent d'une forte quantité d'émanation du radium scellé dans un tube recouvert intérieurement de ZnS (voir tableau page suivante).

On voit que l'éclat de ZnS diminue bien plus vite que l'émanation. On remarque aussi que le flux devenant plusieurs centaines de fois plus grand, le temps de demi-destruction des centres n'est pas réduit au $\frac{1}{10}$. Marsden a de plus montré, à l'aide d'un autre dispositif permettant la numération des scintillations, que la baisse de luminosité provient d'une décroissance dans l'intensité des scintillations individuelles et non d'une diminution de leur nombre. Marsden a encore étudié l'effet de destruction sur la willémite et le

platinocyanure de baryum. Les centres luminogènes de la willémite (silicate de zinc) sont moins rapidement détruits que ceux du ZnS; pour la willémite un flux de $1,3.10^8$ particules α par cm^2 et par seconde donne sensiblement la même vitesse relative de chute qu'un flux de 4.10^7 particules α par $cm^2 \times$ sec. pour le ZnS. Le platinocyanure se montre au contraire très sensible : la luminosité baisse de moitié en 8 minutes pour un flux de 5.10^7 particules α par $cm^2 \times$ sec.

Nombre de particules α/sec. cm^2 : I $= 9.10^8$; II $= 2.10^8$; III $= 4.10^7$; IV $= 2,5.10^6$.

Temps écoulé (heures)	Intensité de luminescence du ZnS				Décroissance de l'émanation
	I	II	III	IV	
0	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
5	0,63	0,78	0,90	0,92	0,963
10	0,43	0,63	0,82	0,86	0,928
20	0,23	0,44	0,69	0,78	0,861
30	0,14	0,31	0,59	0,71	0,798
40	0,094	0,23	0,51	0,64	0,741
50	0,068	0,18	0,45	0,53	0,687
60	0,052	0,15	0,39	0,53	0,638
80	0,039	0,10	0,31	0,44	0,549
100	0,022	0,060	0,25	0,37	0,472
140	0,013	0,035			0,349
240		0,012			0,153
450		0,002			0,034

E. Rutherford (13) a donné un calcul théorique de la baisse de luminosité sous l'hypothèse que chaque centre ne peut être excité qu'une seule fois par les rayons X. On trouve ainsi que l'éclat J_t à l'instant t est donné par l'expression

$$\frac{J_t}{J_0} = \frac{e^{-\lambda t}}{\frac{A}{\lambda}\left(1 - e^{-\lambda t}\right)} \left[1 - e^{-\frac{A}{\lambda}\left(1 - e^{-\lambda t}\right)}\right]$$

J_0 étant l'éclat initial, λ la constante radioactive de la substance radioactive employée, A une certaine constante. Cette formule représente convenablement les résultats de Marsden.

Pour une source radioactive constante

$$\frac{J_t}{J_0} = \frac{1}{A.t}(1 - e^{-At}).$$

Mais l'hypothèse de Rutherford paraît aujourd'hui incertaine; on ne saurait admettre qu'il ne puisse se produire d'excitation sans destruction nécessaire du centre.

Par ailleurs G. Berndt (14) a examiné des ZnS radio-luminescents à teneurs diverses en radium, effectuant des mesures de luminosité pendant plusieurs années. Berndt trouve que la forme exponentielle simple

$$J_t = J_0 . e^{-kt}$$

est la forme qui convient le mieux, sauf pour des temps très longs, de plusieurs années par exemple. La forme exponentielle se retrouve évidemment en admettant simplement que le nombre des centres détruits est proportionnel au temps et au nombre des centres non encore détruits. La constante K est d'autant plus grande qu'il y a plus de radium incorporé au sulfure. D'après Berndt, K serait à peu près proportionnelle à la teneur en radium. En tenant compte de la décroissance de l'émanation, la forme exponentielle traduirait mieux encore les résultats de Marsden que la formule proposée par Rutherford.

P.-M. Wolf et N. Riehl (15), reprenant des expériences semblables à celle de Berndt, arrivent au même type de formule. La constante K serait à peu près indépendante du ZnS [4 échantillons ZnS (Cu) de provenance diverse, un échantillon de ZnS(Mn)]. Avec un ZnS à 0,01 mg. de radium élément par gramme, la luminosité baisse de moitié en environ 4.600 jours. Il s'agit ici d'un produit bien sec, en tube scellé. A l'air libre la destruction est bien plus rapide, l'humidité paraissant favoriser la destruction des centres Cu; mais nous avons vu que l'humidité provoque un noircissement photochimique du ZnS avec libération de Zn (v. p. 95) : un noircissement analogue radiochimique amènerait aussi une baisse de luminosité du produit.

En l'absence d'humidité, Wolf et Riehl n'ont pas constaté de destruction du ZnS sous l'action des rayons β et γ. Employant un tube de verre de 1/2 mm. d'épaisseur renfermant 122,5 mg. de radium-élément, ils n'observèrent pas de diminution d'éclat d'un ZnS placé au contact, même au bout de plusieurs semaines.

Les rayons positifs colorent de nombreuses substances luminescentes et leur luminescence décroît peu à peu [W. Wien (16)]. Pour un ZnO luminescent on a pu obtenir la même coloration jaune-brun par l'action des rayons positifs ou en comprimant fortement la substance; dans les deux cas la

coloration rétrograde par chauffage. Avec un ZnO non calciné, sans matière étrangère et fort peu luminescente, on n'observe de coloration ni par pression ni par action des rayons positifs [J. Tafel (17)]. Il y a donc une sensibilité particulière des centres luminogènes.

Données pratiques sur la numération des scintillations. Peintures lumineuses. — La numération des scintillations dues à l'action des particules α sur des écrans luminescents est une technique très employée dans les laboratoires de recherches de radio-activité. On emploie presque exclusivement le ZnS (Cu).

Une petite quantité de ZnS est déposée sur une lame de verre; on humecte par quelques gouttes de xylol contenant des traces de baume de Canada ou encore simplement par quelques gouttes d'alcool, on répand régulièrement la bouillie, on laisse sécher. La face libre du sulfure est exposée aux rayons α; on compte les scintillations à travers la lame de verre, observant avec un microscope. Il est préférable de ne faire que des déterminations relatives en utilisant toujours la même portion de l'écran. L'œil doit être bien reposé, on effectue de bonnes séries de déterminations pendant la nuit.

Les peintures lumineuses [1] servant à garnir les cadrans lumineux sont constitués par du ZnS (Cu) dont l'excitation est rendue constante par la présence de radium ou encore de mésothorium. La teneur utilisée est d'un ou quelques centièmes de milligramme de radium par gramme de ZnS. Il y a intérêt à amener la substance radio-active à l'état très divisé (par exemple à employer un précipité de sulfate de baryum radifère très fin) pour l'incorporation au ZnS, de manière à avoir une luminosité également répartie dans la masse. La poudre de ZnS radio-actif est ensuite fixée sur le cadran au moyen d'un vernis approprié.

[1] Pour les détails, consulter : Maurice Curie, *Le radium et les radio-éléments*, Baillière, édit.

BIBLIOGRAPHIE

1. A. Karl. — *C. R.*, **144**, 841, 1907 et **146**, 1104, 1908.
2. H. Longchambon. — *C. R.*, **174**, 1633, 1922, **176**, 681, 1923 et *Bull. Soc. franc. Minér.*, **130**, 1925.
3. A. Imhof. — *Phys. Zeits.*, **18**, 82, 1917 et **18**, 797, 1917.
4. M. Trantz. — *Zeits. f. Chem.*, **53**, 1, 1905.
5. R. Anschütz. — *Berl. Chem. Ber.*, **59**, 455, 1926.
6. P. Lénard, F. Schmidt et R. Tomaschek. — *Phosphorescenz. Fluorescenz*, t. II. *Handbuch der Experimental Physik*, Leipzig, 1928.
7. W. Crookes. — *Chem. News.*, **87**, 241, 1903.
8. R.-W. Wood. — *Phil. Mag.*, **80**, 427, 1905.
9. A. Herzfinkiel et L. Wertenstein. — *Journ. de Phys.*, **2**, 31, 1921.
10. Mlle Curie. — *Thèse Paris*, 1925, p. 97.
11. G. Destriau. — *Journ. de Phys.*, **2**, 148, 1931.
12. E. Marsden. — *Proc. Roy. Soc. Lond.*, **83**, 548, 1910.
13. E. Rutherford. — *Proc. Roy. Soc. Lond.*, **83**, 561, 1910.
14. G. Berndt. — *Radioaktive Lenchtfarben*, p. 86.
15. P.-M. Wolf et N. Riehl. — *Ann. der Phys.*, **11**, 103, 1931.
16. W. Wien. — *Phys. Zeit.*, **3**, 440, 1902.
17. J. Tafel. — *Ann. der Phys.*, **11**, 613, 1903.
18. Rüchardt. — *Ann. der Phys.*, **45**, 1087, 1914.

CHAPITRE V

LUMINESCENCE DES SUBSTANCES SOLIDES DANS LES FLAMMES

Vers la fin du siècle dernier, on a longuement recherché des substances qui, placées dans un brûleur à gaz, donneraient une forte émission de lumière visible. Dans le cas d'un *rayonnement purement thermique* l'émission ne saurait dépasser, pour aucune longueur d'onde, l'émission du corps noir à la même température. Mais, placées dans la même flamme, ces substances pourraient émettre plus de lumière visible que le corps noir si leurs émissions dans l'infrarouge étaient nettement inférieures à celles du corps noir : elles seraient amenées à une température supérieure. Le rendement lumineux pour une même consommation de gaz serait supérieur à celui du corps noir.

La plus remarquable de ces substances est la substance Auer, formée par un mélange intime d'oxydes de thorium et de cérium dans la proportion de 1 % de Ce_2O_3 pour 99 % de ThO. L'étude de l'émission de cette substance a donné lieu à de longues discussions qui se sont poursuivies jusqu'en 1907. Il résulte des expériences de Saint-John, de Le Chatelier, Boudouard, Féry, Foix et en dernier lieu de Rubens (1) que l'émission de la substance Auer ne se complique pas de phénomènes de luminescence; son rayonnement est « purement thermique » et obéit à la loi de Kirchhoff. Son pouvoir émissif est toujours, à toute température et pour toute longueur d'onde, inférieur à celui du corps noir. La principale propriété de la substance Auer est sa grande transparence dans l'infrarouge moyen et son opacité pour les radiations visibles. La thorine, par son extrême transparence pour toutes les radiations du visible ou de l'infrarouge moyen, permet de porter l'oxyde de

FIG. 54.
Variation du rapport $\frac{e_A}{e_{CN}}$ du pouvoir émissif de la substance Auer à celui du corps noir, à 1.800° absolus (Rubens).

cérium à une température relativement élevée, atteignant à l'ordinaire 1.800° K. Cette température est déterminée par comparaison avec l'émission du corps noir dans le bleu, région spectrale où le pouvoir émissif du manchon Auer a une valeur élevée, voisine de 0,8. L'oxyde de cérium est opaque pour les radiations visibles et assez transparent pour l'infrarouge moyen [1].

Cependant on peut concevoir qu'à l'émission « purement thermique » vienne s'ajouter une émission de luminescence excitée elle aussi par chauffage et spécialement dans les flammes. L'émission pour des régions plus ou moins larges du spectre peut alors dépasser l'émission du corps noir à la même température. De tels cas de luminescence ont été déjà observés il y a assez longtemps. Ils ont fait dans ces dernières années l'objet de nouveaux travaux, en particulier au Laboratoire de E.-L. Nichols.

Bunsen avait déjà indiqué, il y a de longues années, que les *sels de néodyme et d'erbium* chauffés dans un brûleur donnaient une émission particulièrement intense dans les régions spectrales correspondant à leurs absorptions, émissions se superposant à celle d'un spectre continu. W.-G. Mallory (3), reprenant en 1919 les essais sur l'oxyde d'erbium, a montré par des mesures spectrophotométriques qu'il y a bien des bandes d'émission correspondant à un excès sur l'émission du corps noir à la même température. Cet excès apparaît dès le début du chauffage, atteint un maximum pour 1.000° environ et disparaît vers 1.200°.

Citons encore le cas de la *fluorine*, signalée par H. Becquerel (4). Si l'on examine au spectroscope l'émission d'un petit fragment de fluorine chauffée dans un brûleur, on observe un spectre de bandes analogue aux spectres de photoluminescence, thermoluminescence et de luminescence cathodique des fluorines. En juxtaposant dans le spectroscope un de ces derniers spectres avec le spectre de flamme, on observe la coïncidence de plusieurs bandes et l'absence de certaines autres.

E.-L. Nichols et ses collaborateurs H.-L. Howes et D.-T. Wilber (5) se sont attachés à l'étude de la luminescence dans la flamme oxygène-hydrogène. Certaines substances donnent ainsi une émission pour des températures relativement basses, émission qui disparaît parfois avant l'apparition dans le visible de toute émission purement thermique. Avec d'autres substances, l'émission de luminescence n'apparaît pas avant l'incandescence.

Luminescence par la flamme oxhydrique aux températures relativement basses. — Une telle luminescence s'observe avec certains oxydes ou sulfures, avec quelques substances phosphorescentes, quelques sels anorganiques cristallisés.

[1] Consulter : H. Ollivier, *Cours de Physique*, t. II.

La substance doit être placée dans la flamme d'hydrogène entre les régions d'oxydation et de réduction. L'effet s'observe entre des limites de température définies (6). C'est ainsi que SiO_2 donne une fluorescence verdâtre entre 85 et 367° centigrade, CaF_2 entre 58 et 310°; dans ces cas cette fluorescence disparaît avant toute émission visible purement thermique. Dans d'autres cas la fluorescence persiste encore au rouge : MgO (de 76 à 680°), Al_2O_3 (de 52 à 692°), Cd $(PO_4)_2$ (de 50 à 733°).

Souvent aussi il y a deux émissions de teintes différentes, chacune ayant un domaine de température [1] :

CaS	Bande vert-bleu..........	60	à 330°
	Bande orangé-jaune......	330	à 737°
CaO	Bande rouge............	0±	à 600°
	Bande verte.............	40	à 725°
ZrO_2	Bande vert-bleu.........	76	à 372°
	Bande rouge sombre.....	440	à 720°
ZnO	Bande rouge............	568	à 704°
	Bande verte.............	704	à 948°
ZnS	Bande jaune............	0±	à 123°
	Bande vert-bleu..........	211	à 575°

Dans certains cas, comme CaO, les domaines de température ne sont pas distincts; l'examen au spectroscope permet de les préciser. Dans d'autres cas, comme ZrO_2 ou ZnS, une des émissions a disparu avant que l'autre ne soit visible.

Bien d'autres composés sont luminescents dans la flamme, par exemple certains sels des oxydes mentionnés ci-dessus. Par contre bien des substances photoluminescentes comme la willémite, bien des sulfures alcalino-terreux ne s'excitent pas par la flamme.

Une impureté luminogène est-elle nécessaire ? Des échantillons de CaS, de ZnS et de Cd $(PO_4)_2$ de pureté très grande et peu ou pas excités par l'ultra-violet sont fortement luminescents dans la flamme. Pour Donan (7), le luminogène serait indispensable, mais sa teneur serait bien inférieure à celle nécessaire à la photoluminescence. L'addition au phosphate de cadmium de manganèse en quantité suffisante pour provoquer une belle phosphorescence supprime sa possibilité d'excitation par la flamme.

Les spectres d'excitation par la flamme sont des spectres caractéristiques comprenant généralement deux ou plusieurs bandes chevauchant les unes

[1] Aux basses températures, la substance est placée en couche mince sur un bloc de métal. La température indiquée est celle du bloc.

sur les autres. Chaque bande serait constituée par de nombreuses composantes formant des séries à intervalles de fréquence constants. Les mêmes composantes et intervalles se retrouveraient en photoluminescence et surtout en luminescence cathodique. Nous avons déjà discuté la question des intervalles de fréquence constants (v. p. 105).

L'excitation de la substance ne se produit pas par simple chauffage dans le vide, dans l'air ou encore dans l'hydrogène, mais bien dans certaines régions de la flamme d'hydrogène. Il y aurait alors un processus double d'oxydation et de réduction se succédant rapidement. Selon Nichols, il faudrait généraliser ce mode d'émission de luminescence par oxydation et réduction même pour la photo-excitation.

Le mécanisme de l'excitation par la flamme d'hydrogène demande à être précisé.

Luminescence des oxydes incandescents dans la flamme oxhydrique. — Nichols et Howes (8) utilisaient un petit disque dont la partie centrale était recouverte de l'oxyde à étudier. La partie annulaire externe du disque était recouverte d'oxyde noir d'uranium, substance qui a très sensiblement le pouvoir émissif du corps noir. La flamme, suffisamment large, était dirigée normalement à la surface du disque.

Par l'emploi d'un pyromètre optique à filament incandescent dont l'image se superposait dans l'oculaire à celle du disque, on mesurait d'une part l'éclat de l'oxyde étudié et d'autre part sa température. Les expérimentateurs admettaient que, par suite de la contiguïté des plages, la température du corps noir oxyde d'urane était la même que celle de l'oxyde étudié. Cependant, il semble que, l'oxyde étudié n'ayant pas le même pouvoir émissif que le corps noir oxyde d'urane, la température prise par les deux plages ne doive pas être exactement la même.

L'éclat de l'oxyde étudié était déterminé à travers divers écrans colorés et on pouvait ainsi calculer pour différentes régions spectrales et différentes températures le rapport $\frac{e_A}{e_{CN}}$ de l'éclat de l'oxyde étudié à l'éclat du corps noir, connu par ailleurs. Dans le cas d'une émission purement thermique, ce rapport doit être évidemment inférieur à l'unité ; dans certains cas, le rapport était bien supérieur à l'unité, il y avait luminescence.

Au début de l'incandescence, vers 800° par exemple, on constate avec certains oxydes (BeO, MgO, CaO, Al_2O_3, SiO_2, ZrO_2) que la substance commence à apparaître bleue et non pas rouge. Les mesures du rapport $\frac{e_A}{e_{CN}}$ pour la longueur d'onde $0\mu,45$ donnent des valeurs qui sont alors bien supérieures à l'unité. Le rapport diminue quand la température s'élève

suivant une loi à peu près exponentielle et quand on a atteint 1.000 à 1.200°, cette luminescence bleue devient inappréciable et il ne semble plus y avoir qu'une émission thermique ordinaire.

En dehors de la luminescence bleue on peut observer, avec ces oxydes et avec d'autres encore, de la luminescence à travers des écrans colorés en rouge ou en vert. Cette autre luminescence débute généralement à une température supérieure à l'apparition de la luminescence bleue et présente des maxima pour certaines températures.

Substances	Températures d'éclat maximum de luminescence
—	—
CaO	1.100 et 1.300°
Al_2O_3	1.000 et 1.400°
ZrO_2	1.150 et 1.450
SiO_2	1.400
BeO	1.225
Er_2O_3	1.000 et 1.350 (maxima principaux)
Ce_2O_3	800 et 1.190 —
Pr_2O_3	1.000 et 1.200 —
Sm_2O_3	900 et 1.200 —
Gd_2O_3	1.000 et 1.325 —
Ga_2O_3	1.000 et 1.150 —

On a reproduit ici une série de courbes très caractéristiques relatives à l'émission par incandescence, dans la flamme oxhydrique, de l'alumine et du rubis. On y remarque le renforcement considérable de la luminescence par l'addition du chrome, spécialement pour l'observation à travers un écran rouge ou vert; les maxima apparaissent cependant sensiblement aux mêmes températures pour l'alumine et le rubis (fig. 55).

Avec les terres rares on observe de nombreux maxima de luminescence à différentes températures [Nichols et Howes (9)]. De plus, quand on dissout une terre rare dans une autre terre rare, certains maxima sont diminués ou même supprimés, d'autres sont au contraire renforcés, enfin il peut apparaître de nouveaux maxima (fig. 56).

D'une manière générale, la luminescence dans les flammes s'atténue assez rapidement; ici encore, l'effet est soumis à une « fatigue ».

Il paraît bien résulter de ces expériences, en particulier de celles de Nichols et de ses collaborateurs, que certaines substances solides placées dans les flammes donnent une émission de luminescence se superposant à l'émission « purement thermique ». Les émissions nettes dans le bleu ou le vert aux températures relativement basses, l'existence de maxima d'émission

$\frac{I_o}{I_{CN}}$
Rubis
Up to 1540
15
52μ
10
65μ
45μ
5
0
1000°
1400°
Luminescence du rubis incandescent
Rubis 52μ
Al_2O_3 52μ
Luminescence de Al_2O_3 et du rubis vue à travers un écran vert
Rubis 65μ
Al_2O_3 65μ
800°
1000°
1200°
1400°
Luminescence de Al_2O_3 et du rubis vue à travers un écran rouge
Al_2O_3 45μ
Rubis 45μ
Luminescence de Al_2O_3 et du rubis vue à travers un écran bleu

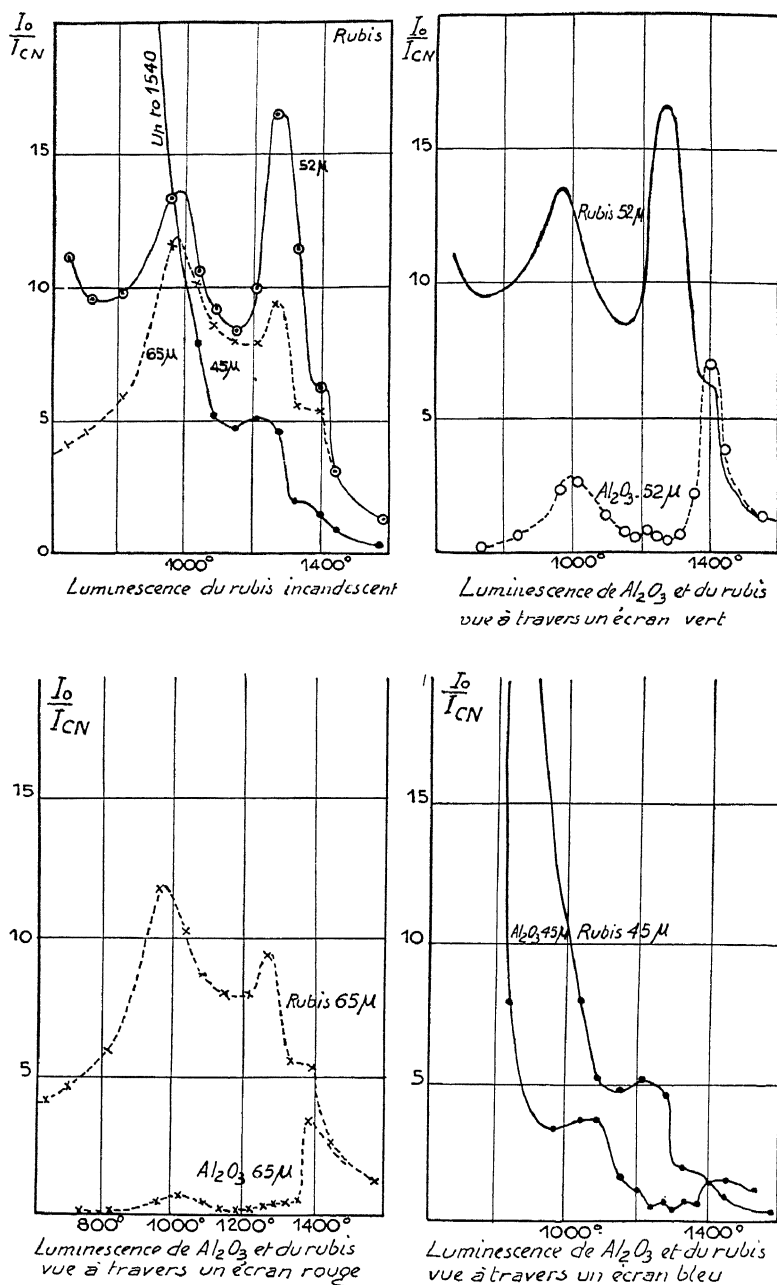



FIG. 55.

à différentes températures, sont à cet égard démonstratives. En ce qui concerne les mesures quantitatives de Nichols sur le rapport $\frac{e_A}{e_{CN}}$, on peut par contre objecter que la température de la substance étudiée n'est probablement pas évaluée avec une exactitude suffisante. Selon Rubens l'émission de Ce_2O_3 pure incandescente est sensiblement égale, mais ne dépasse pas celle du corps noir à la même température et dans toutes les régions du

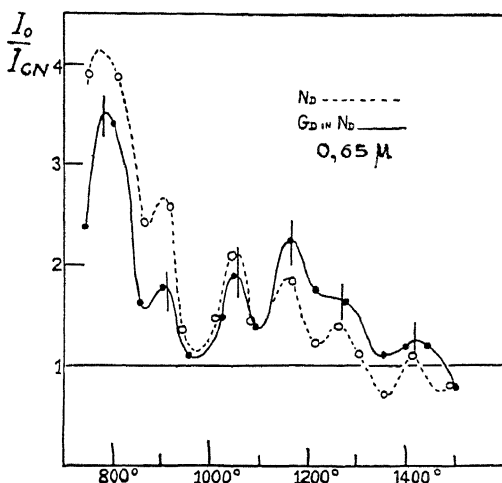



FIG. 56.
Luminescence de Nd_2O^3 et de Gd_2O^3 dans Nd_2O^3, vue à travers un écran rouge.

spectre visible, ce qui est en opposition avec les résultats de Nichols et Howes sur la même substance.

Nous avons vu que l'excitation de la luminescence par les flammes semble liée à un processus double d'oxydation et de réduction se succédant rapidement. Ce processus se produirait spécialement à certaines températures de transformation dans la structure interne de la substance. C'est ainsi que le renforcement de la luminescence de SiO_2 entre 1.300 et 1.500° correspond à une transformation bien connue du quartz. Il en serait de même pour l'aluminium, pour certaines terres rares, etc.

La nécessité de la présence dans la substance d'une impureté luminogène pour pouvoir observer la luminescence dans les flammes ne semble pas nettement établie. Cependant certaines impuretés, particulièrement celles qui

provoquent la photoluminescence ou la luminescence cathodique, ont une grande influence sur la couleur, l'intensité, les températures maxima de l'émission de luminescence dans les flammes.

BIBLIOGRAPHIE

1. RUBENS. — *Journ. de Phys.*, 306, 1906.
2. F.-J. ROGERS. — *Am. Journ. of Science*, **43**, 301, 1892.
3. W.-G. MALLORY. — *Phys. Rev.*, **14**, 54, 1919.
4. H. BECQUEREL. — *C. R.*, **146**, 154, 1908.
5. *Cathodo-luminescence and luminescence of incandescent solids* : E.-L. NICHOLS, H.-L. HOWES et D.-T. WILBER, 1 vol., 350 p., publié par l'Institution Carnegie de Washington, 1928.
6. E.-L. NICHOLS et D.-T. WILBER. — *Phys. Rev.*, **17**, 453, 1921.
7. DONAN. — *Monatsber. f. Chim.*, **34**, 949, 1913.
8. E.-L. NICHOLS et H.-L. HOWES. — *Journ. Opt. Soc. Ann.*, **6**, 42, 1922.
9. E.-L. NICHOLS et H.-L. HOWES. — *Journ. Opt. Soc. Ann.*, **22**, 170, 1921.

TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE IV

Triboluminescence. Scintillations

CHAPITRE V